

*Знатоку оловянных руд месторождений Дальнего Востока
Павлу Георгиевичу Коростелеву*

**МИНЕРАЛЫ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ В РЕДКОМЕТАЛЛЬНЫХ ГРЕЙЗЕНАХ
МЕСТОРОЖДЕНИЯ ВЕРХНЕЕ (ХИНГАНО-ОЛОНОЙСКИЙ РАЙОН, ПРИАМУРЬЕ,
РОССИЯ)**

***Н.В. Гореликова¹, Б.И. Семеняк², П.Г. Коростелев², В.И. Таскаев¹, Ф.В. Балашов¹,
В.А. Рассулов³***

¹ФГБУН Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
Старомонетный пер. 35, г. Москва, 119017; e-mail: nv-gorelikova@yandex.ru

²ФГБУН Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, пр-т 100 лет Владивостоку 159, г. Владивосток,
690022; e-mail: sbi@yandex.ru

³ФГБУ Всероссийский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского, Старомонетный пер. 31,
г. Москва, 119017; e-mail: rassulov@mail.ru

Поступила в редакцию 29 апреля 2022 г.

В редкометалльных рудах Sn-W месторождений Малого Хингана Приамурья выявлены редкие минералы, представленные оксидами, фторидами, F-карбонатами и арсенатами РЗЭ, ассоциирующие с монацитом-Се, монацитом-Th, ксенотимом-Y и РЗЭ зональным флюоритом. Описаны редкие минералы лантаноидов, такие как флюоцерит, бастнезит, гаспарит-Се, впервые обнаруженный в России в Sn-W грейзенах, и черновит-Y, который является второй находкой в грейзенах Дальнего Востока России. Показаны процессы последовательного замещения в позднюю гидротермальную стадию ксенотима-Y и монацита-Се мышьяковистыми флюидами с образованием различных минералов РЗЭ с разным соотношением лантаноидов и выявлено отличие их химического состава от описанных ранее сходных минералов в других месторождениях мира. Благодаря различной валентности мышьяка и неограниченному изоморфизму редких земель арсенаты могут использоваться как индикаторы окислительно-восстановительных условий их отложения.

Ключевые слова: редкоземельные минералы, грейзены, вольфрам-оловянные месторождения, Малый Хинган, Дальний Восток России.

ВВЕДЕНИЕ

При исследовании руд вольфрам-оловянных грейзеновых месторождений Карадубской группы Хингано-Олонойского района нами была выявлена большая группа редкоземельных минералов (РЗМ), среди которых присутствуют как фосфаты (монацит-Се и ксенотим-Y), фториды (флюоцерит), F-карбонаты (бастнезит), так и арсенаты. Минералы редкоземельных элементов (РЗЭ) представляют группу редких природных соединений, образующихся в различных геологических обстановках. Наиболее часто они встречаются в щелочных породах и как акцессорные минералы в редкометалльных гранитах и грейзенах.

В ассоциации с ними выявлены также различные переходные разновидности от фосфатов к арсенатам, иногда обогащенные торием. Арсенаты РЗЭ очень редки в природе, некоторые из них встречаются в виде единичных находок. Эти минералы характеризуются неограниченным изоморфизмом РЗЭ, поэтому могут быть использованы как индикаторы окислительно-восстановительных условий минералообразования.

Комиссия по новым минералам Международной Минералогической Ассоциации (CNMNC IMA) утвердила 14 минеральных видов арсенатов РЗЭ, среди которых преобладают Се-содержащие разновидности (11 минералов), только 3 минерала – La-содержащие

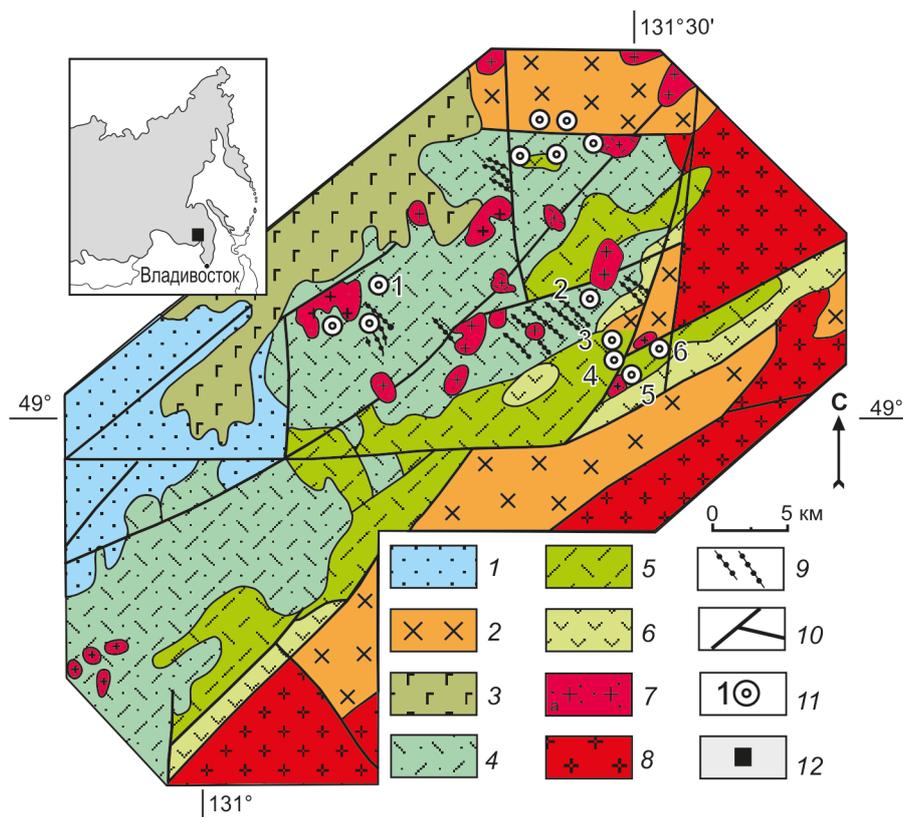


Рис. 1. Геологическая схема Хингано-Олонойского района (Гоневчук и др., 1984, с изменениями и дополнениями авторов).

1 – мезозойские терригенные отложения; 2 – метаморфические породы фундамента; 3 – неогеновые базальты и долериты; 4 – риолитовые порфиры, их туфы и туфогенно-осадочные породы (обманийская свита); 5 – риолиты, порфировые риолиты и их туфы (солонечная свита); 6 – андезитовые порфириты и их туфы (станолирская свита); 7 – гранит-порфиры обманийские; 8 – палеозойские гранитоиды; 9 – основные дайковые поля; 10 – разломы; 11 – месторождения: 1 – Хинган, 2 – Олоно, 3 – Обещающее, 4 – Верхнее, 5 – Нижнее, 6 – Каменистое; 12 – положение рудного района на схеме Российского Дальнего Востока.

арсенаты и 1 иттриевый арсенат. Гаспарит-La и -Ce наиболее типичны для постмагматической минерализации, связанной с редкометалльными гранитами и грейзенами, гранит-порфирами и риолитами (Рудные горы Германии, Чехии, Западные Карпаты), метаморфических пород Швейцарских и Итальянских Альп [18, 19, 22, 24, 25, 28], а также Fe-Mn руд (Казахстан, Итальянские Альпы и др.) [28]. Черновит-Y обнаружен в жилах альпийского типа в Швейцарских Альпах, редкометалльных гранитах Рудных гор, а также в риолитах Приполярного Урала и Li-F гранитах Дальнего Востока [1, 3, 13, 21, 23, 26]. Как правило, в большинстве известных рудопоявлений с редкоземельной минерализацией, в Fe-Mn рудах и в постмагматических образованиях в связи с гранитами встречаются как Y-содержащие минералы, так и PЗЭ-содержащие, но в разных соотношениях.

ГЕОЛОГИЯ РАЙОНА И МЕСТОРОЖДЕНИЕ ВЕРХНЕЕ

Sn-W месторождения Верхнее, Обещающее, Каменистое и ряд других рудопоявлений М. Хингана расположены в пределах Карадубского рудного поля на северо-восточной окраине Хингано-Олонойской вулканоструктуры, сформированной на этапе меловой тектоно-магматической активизации Ханкайско-Бу-реинского супертеррейна (рис. 1). Вулканоструктура

сложена породами трех свит (снизу-вверх): станолирской – лавы основного и среднего состава, их туфы и лавобрекчии; солонечной – риолиты, дациты и их туфы, и обманийской – риолиты, их лавобрекчии, игнимбриты и туфы (К-Аг датировки – 136–92 млн лет). Вулканогенные породы прорваны интрузиями гранитов, гранит-порфиров и дайками порфиритов, плагио-порфиров и диабазов (К-Аг датировки – 105–90 млн лет). В.Г. Гоневчук [4] на основании петрохимического и геохимического сходства сопоставляет риолиты и игнимбриты обманийской свиты с «оловоносной ассоциацией андийской окраины – плюмазитовыми (топазовыми) риолитами, сопоставимыми с топазовыми риолитами США».

Sn-W месторождения Карадубского рудного поля связаны с тектонической зоной северо-западного простирания, в которой далее к западу расположены известные Джалиндинское, Обманийское и Таежное месторождения. Карадубский рудный узел занимает северо-восточную часть Хингано-Олонойского рудного района, географически приурочен к бассейну р. Карадуб и совпадает с субширотной зоной разлома. Вмещающие породы района представлены покровами эффузивов и эффузивно-осадочных пород преимущественно риолитового состава. В пределах рудного узла известно (и отработано) три оловорудных месторождения (Верхнее, Обещающее, Нижнее),

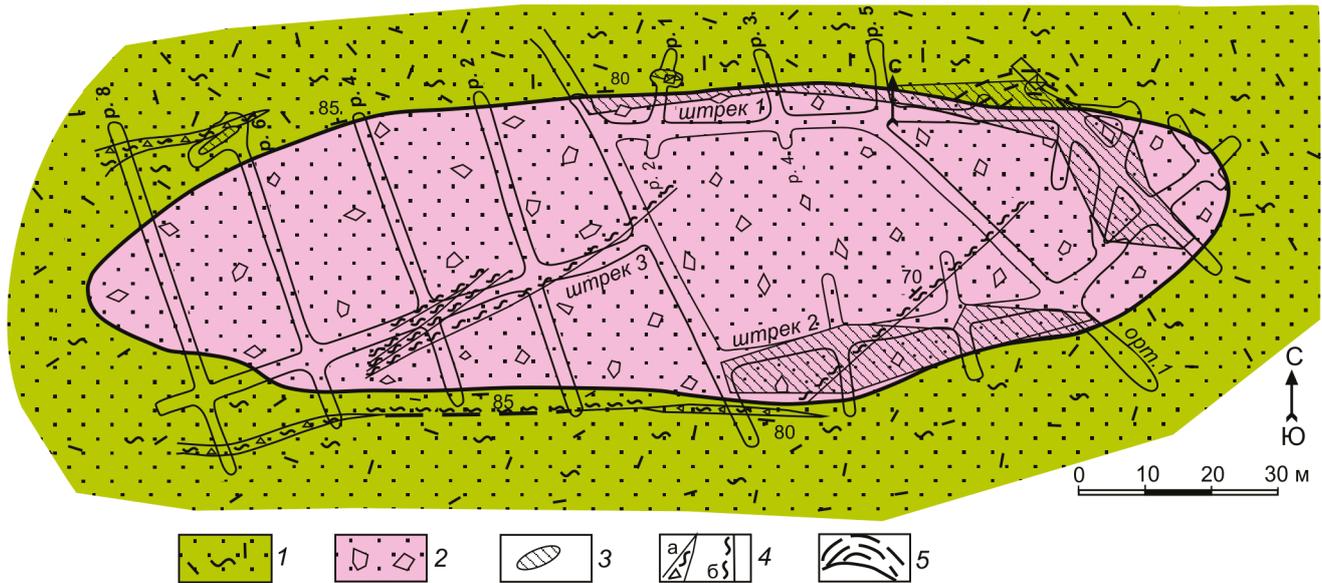


Рис. 2. Геологический план горизонта 441 м месторождения Верхнее (по материалам Хинганского ГОКа).

1 – риолиты- игнимбриты; 2 – брекчии риолитов; 3 – рудные тела; 4 – разрывные нарушения: зоны дробления (а) и трещиноватости (б); 5 – зона отслоения, частичного брекчирования пород.

недоразведанное Каменистое и ряд рудопроявлений и точек оловорудной минерализации (Олимпийское и др.) преимущественно грейзенового типа. Морфологически месторождения представлены жильными зонами и штокверкообразными телами, за исключением Верхнего, которое в плане и в разрезе выглядит в виде конуса, сложенного тектоно-гравитационными брекчиями риолитов, сцементированных грейзеновым материалом с касситеритом, вольфрамитом и небольшим количеством сульфидов. По составу рудные зоны соответствуют редкометалльным грейзенам с широким развитием кварца, топаза, флюорита, мусковита (серицита) и подчиненным турмалина. Эти зоны представляют близкий генетический тип грезейновых месторождений, связанных с кислым магматизмом и характеризующихся сходным минеральным составом рудных зон, высокими концентрациями фтора, повышенной индиеностью и редкометалльностью и развитием редкоземельной минерализации с проявлением редких минеральных видов РЗЭ в позднюю гидротермальную стадию.

Наиболее детально нами изучены редкометалльные руды месторождения Верхнее, которое представляет собой трубообразное тело брекчий, расположенное в поле игнимбритов риолитового состава, имеющего форму овала, вытянутого в близширотном направлении (рис. 2). На современной поверхности (абсолютная отметка 520 м) размер овала 50×120 м. На горизонте 441 м размеры рудного тела увеличива-

ются до 65×200 м. Его морфология довольно сложная, контуры нечеткие, мощности резко меняются. Границы – тектонические, что предполагает ее тектоно-гравитационное происхождение за счет обрушения тектонической брекчии. Наиболее интенсивно дробление пород происходило в зоне экзоконтакта вдоль тектонических нарушений, где риолиты перетерты в мелкую щебенку, по которой в последующем развивались массивные топаз-кварцевые грейзены вплоть до топазитов. Во внешнем чехле преобладает турмалинизация в виде неправильных гнезд и редких прожилков. В центральной части тела развита брекчия крупнообломочная, вплоть до глыб, сложенная угловатыми, хаотично распределенными обломками вмещающих пород (риолитов и игнимбритов), превращенных в хлорит-серицит-кварцевые метасоматиты, неравномерно обогащенные топазом, турмалином и касситеритом. Оловянная минерализация представлена участками брекчий, в которых прожилки с касситеритом выполняют пространство между обломками вмещающих пород. Вольфрамит тесно ассоциирует с касситеритом, порой замещая его, и сам корродируется арсенопиритом, пиритом, халькопиритом и сфалеритом. По данным химического анализа руд, концентрация вольфрама в них намного ниже, чем олова, и не достигает промышленных значений. Рудные прожилки на 90–95 % сложены кварцем, флюоритом, хлоритом, касситеритом, а на 5–10 % – серицитом, адуляром и сульфидами. В рудах месторождения установлены

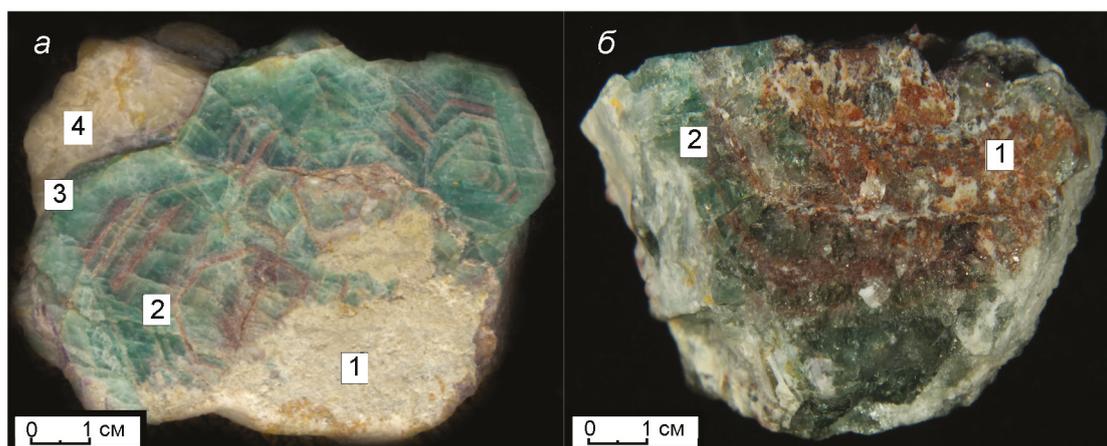


Рис. 3. Агрегат разноокрашенного флюорита.

а – зональные агрегаты флюорита разной окраски в сростании с топазом: 1 – топазовое ядро («затравка»), 2 – зеленый флюорит I с бурыми зонами роста, 3 – фиолетовый флюорит II, 4 – белый флюорит; *б* – обособления арсенатов РЗЭ (1) в зональном флюорите (2). Штуф.

повышенные концентрации флюорита, на отдельных участках достигающие 15–20 %. Флюорит здесь присутствует в кварц-топазовых зонах в виде рассеянной вкрапленности, а также в составе кварц-топазового цемента в брекчиях. Флюорит кристаллизуется вслед за топазом, т.к. нарастает на зерна топаза (рис. 3). В 1 км к северо-востоку от рудной зоны установлен небольшой шток гранит-порфиров и прослежена серия даек плагипорфиров.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для диагностики и изучения минералов использованы различные аналитические методы. Для проведения аналитических работ под бинокулярным микроскопом «Olympus» отобраны чистые навески флюорита из цветных зон зонального флюорита. Оптические свойства и минеральный состав агрегатов определены с помощью оптического микроскопа «Olympus» ВХ-1. Химический состав минералов исследован с помощью рентгеноспектрального микроанализатора JXA-8200/ GEOL, оснащенного 5 волновыми спектрометрами и ЭДС-приставкой. Условия съемки: ускоряющее напряжение – 20 кВ, ток зонда – 20 нА, диаметр зонда – 1 мкм, экспозиция – 10 сек. В качестве стандартов использовались природные и синтетические минералы: $\text{CeP}_5\text{O}_{14}$ (CeLa), F-апатит (PKa), пирит (FeKa), сфен (CaKa), LaF_3 (LaLa, FKa), Y_2O_3 (YLa), спессартин (MnKa), ThO_2 (ThMa), SmPO_4 (SmLa), NdPO_4 (NdLa), PrPO_4 (PrLa), GaAs (AsLa), DyPO_4 (DyLa), GdPO_4 (GdLa), EuPO_4 (EuLa), ErPO_4 (ErLa), YbPO_4 (YbLa), TbPO_4 (TbLa), HoPO_4 (HoLβ) (в скобках – используемая аналитическая линия). Концент-

рации элементов рассчитывались с применением метода ZAF-коррекции. Неоднородность минералов и их агрегатов исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM 5610 (СЭМ) и РСМА в обратно-рассеянных электронах и рентгеновских характеристических лучах. РЗЭ определены методом масс-спектрометрического анализа с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS, X-Series II) и методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РФА) на вакуумном спектрометре последовательного действия (с дисперсией по длине волны), модель Axios mAX производства компании PANalytical (Нидерланды 2012 г.). Исследования рентгенолюминесценции флюорита проведены на компьютеризованном комплексе, где в качестве источника рентгеновского излучения используется генератор Ирис-3м (Буревестник, Россия), а для монохроматизации люминесцентного излучения применяется светосильный монохроматор МДР-23 (ЛОМО, Россия). Управление комплексом осуществляется по программе, разработанной одним из авторов (В.А. Рассулов), и позволяет измерять спектр, варьируя начальную и конечную длину волны и шаг по спектру, а также время измерения на шаге. Уменьшение ширины щелей монохрома и увеличение времени измерения на шаге позволяет повысить чувствительность и спектральное разрешение комплекса за счет накопления слабого люминесцентного сигнала.

МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИИ И ЭТАПЫ МИНЕРАЛИЗАЦИИ

В минерализованной трубке брекчий и ее ближайшем экзоконтакте месторождения Верхнее выделя-

ется несколько минеральных ассоциаций (в порядке их образования): кварц-турмалиновая, кварц-серицит-топаз-редкоземельная с фосфатами и фторидами РЗЭ, флюорит-редкоземельная, касситерит-кварцевая, кварц-вольфрамитовая, кварц-сульфидно-карбонатная, поздняя кварц-редкоземельная с арсенатами РЗЭ. Первая из них фиксируется в основном по периферии трубки и в прилегающих риолитах. Вторая и третья, наиболее распространенные, развиты в породах брекчии и в риолитах «эпзоконтактной зоны». Касситерит-вольфрамит-кварцевая (продуктивная) ассоциация не выходит за пределы трубки брекчий, в то время как вольфрамит-кварцевая в большей мере локализована за ее пределами, в линейной зоне дробления, где образует небольшое рудное тело. Кварц-сульфидная с карбонатом проявлена локально как в пределах брекчий и по ее периферии, так и за ее пределами. В ее составе преобладают арсенопирит, в меньшей степени халькопирит, сфалерит, висмутин, самородные висмут и золото.

Таким образом, руды месторождения Верхнее сформировались в два этапа: 1) ранний пневматолито-гидротермальный кварц-топаз-флюорит-редкоземельный-редкометалльный (грейзеновый) – Y, Th, Ce, La) и 2) гидротермальный касситерит-кварц-сульфидный с карбонатом и поздними арсенатами РЗЭ. Наиболее распространенные минеральные ассоциации представлены топазо-слюдистыми грейзенами с чехлами кварц-турмалиновых и кварц-хлоритовых метасоматитов, содержат довольно малые количества касситерита, вольфрамитов и сульфидов [8]. Центральная зона грейзенов имеет топазо-кварцевый состав, который сменяется мусковито-кварцевой зоной и далее грейзенизированными риолитами, в которых отмечается псевдоморфное замещение полевых шпатов слюдами и позже – замещение мезостазиа риолитов с ростом кристаллов топаза. В грейзенах широко развит зональный флюорит, составляющий до 15–20 %. Он присутствует в кварц-топазовых зонах в виде рассеянной вкрапленности, а также в составе кварц-топазового цемента в брекчиях. Во флюорите часто встречается монацит, отдельные зерна которого в зеленых зонах флюорита достигают в длину 2 мм и замещаются флюоцеритом и церианитом. Ксенотим отмечается также в интерстициях агрегатов флюорита. Монацит и ксенотим слагают во флюорите скопления мелких (0.01–0.001 мм) зерен, часто с хорошо выраженной осцилляторной зональностью.

Оловянная и вольфрамовая минерализация месторождения приурочена в основном к кварц-топазовому цементу брекчий. Касситерит и вольфрамит образуют среднекристаллическую вкрапленность в

массе кварц-топазового грейзена, а иногда по тонким трещинкам проникают в периферические части измененных обломков риолитов. Из рудных минералов с касситеритом ассоциирует преимущественно вольфрамит, которые часто встречаются во взаимном сростании. Арсенопирит образует рассеянную вкрапленность мелких, не более 0.5 мм, зерен и небольшие гнезда в топаз-флюорит-серицитовых грейзенах. Арсенопирит содержит включения лёллингита, возможно, за счет замещения раннего лёллингита более поздним арсенопиритом. Характерной особенностью арсенопирита карадубских месторождений является полное отсутствие сурьмы, столь характерной для арсенопиритов касситерит-силикатно-сульфидных месторождений [8]. Сфалерит, галенит, халькопирит, станин, моусонит и станноидит образуют прожилковые обособления в грейзенах или корочки на внешних плоскостях кристаллов зеленого флюорита, на которые нарастают фиолетовый и белый флюорит. Иногда встречаются сростания сульфидов с самородным золотом. Сфалерит в рудах Верхнего месторождения распространен крайне неравномерно, для него характерна средняя железистость (7.98 мас. %) и высокая индиенность (0.206 мас. %). Кроме касситерита и станина здесь обнаружены станноидит и моусонит, которые постоянно встречаются в рудах Верхнего месторождения и ассоциируют с борнитом, халькопиритом, сфалеритом. Станноидит Верхнего месторождения, обычно в сростании со станнином, отличается высокими концентрациями Se (0.2 мас. %). Кроме того, руды характеризуются широким развитием висмутовой минерализации. В пустотах наблюдаются кристаллы висмута самородного в сростании с висмутином, достигающие 10 см. С сульфидами ассоциируют сульфосоли висмута – икунолит, бенжаминит, айкинит. Минералы группы тетраэдрита образуют микровключения в арсенопирите, сульфосолях Bi, выполняют интерстиции в кварц-топазовых грейзенах и представлены теннантитом, по составу соответствующем формуле: $(\text{Cu}_{0.82} \text{Ag}_{0.12} \text{Fe}_{1.81} \text{Zn}_{0.1} \text{Sb}_{2.67} \text{As}_{1.5} \text{Bi}_{0.23} \text{S}_{12.73})$, что позволяет отнести его к железистой разновидности [8].

Данные изучения газовой-жидких включений в минералах различных ассоциаций позволяют сделать вывод, что формирование руд Верхнего месторождения происходило преимущественно из пневматолито-гидротермальных, существенно газовых, повышенной кислотности и высокой концентрации флюидов в условиях высоких температур (600–500 °C) [7] при преобладающем развитии кварц-топазовых грейзенов и очень слабом – слюд, которые представлены главным образом серицитом и редко мусковитом.

МИНЕРАЛЫ РЕДКОМЕТАЛЛЬНЫХ ГРЕЙЗЕНОВ

Флюорит

Флюорит в рудах присутствует в кварц-топазовых зонах в виде рассеянной вкрапленности, крупных кристаллов и мелких агрегатов, а также кварц-флюоритовых прожилков по периферии брекчии, кроме того, в составе кварц-топазового цемента в брекчиях. Выделяется несколько разноокрашенных (зеленый, бурый, фиолетовый, сиреневый, белый) зон роста флюорита. Флюорит I – наиболее ранний по времени кристаллизации окрашен в зеленый цвет. Он слагает кристаллы кубооктаэдрической, реже кубической формы, а чаще их сростки, достигающие 10–15 см в поперечнике. В разрезах крупных агрегатов видно, что кристаллизация их начинается от «затравки», в роли которой выступают скопления мелкозернистого топаза (рис. 3). Обычно на затравке образуется флюорит бурого цвета, от которой идет последовательное чередование темно-зеленых, светло-зеленых и бурых зон (визуально до 15 зон роста). Плоскости двойникования нарушают естественный рост кристаллов, и вдоль них вырастают новые индивиды, в которых чередование разноокрашенных зон нарушено по сравнению с соседними. Внешние зоны окрашены преимущественно в светло-зеленые тона. Кристаллизация флюорита I завершается отложением сульфидных минералов. На кристаллы и агрегаты зеленого флюорита нарастают тонкие (до 2–3 мм) оторочки фиолетового флюорита II генерации, сложенные сростками шестоватых кристаллов, заканчивающихся октаэдрической головкой, ребра которой сглажены. Окраска флюорита II меняется от сиреневой в призме до темно-фиолетовой в головке. Флюорит III меняет окраску от белого до бледно-желтого или кремового. Подобно флюориту II (фиолетовому), он сложен шестоватыми кристаллами длиной от нескольких миллиметров до 4 см с кубической головкой, имеющей сглаженные ребра, и нарастающими на зеленый или фиолетовый флюорит.

Данные рентгенофлюоресцентного анализа и сканирующей электронной микроскопии выделенных цветных зон чистого флюорита, отобранных под бинокуляр, и агрегатов бурого цвета позволили выявить неоднородность их состава, проявляющуюся в различных концентрациях лантаноидов, Y и Th, максимальные содержания которых оказались в зеленом флюорите и заключенных в нем бурых зонах. Проведен детальный анализ различных зон флюорита методом рентгеноспектрального анализа и установлены различия в составе редких земель и Th. Зоны с низким содержанием в светлом флюорите чередуются с зонами, обогащенными разными лантаноидами. Анализ в тех же пробах редкоземельных элементов методом

ICP-MS подтвердил их последовательное убывание от ранних зон роста к поздним (табл. 1).

Для выяснения формы вхождения лантаноидов в структуру флюорита проведено изучение минерала методом рентгенолюминесцентного анализа. Проведенное исследование выявляет особенности изоморфизма редких земель в структуре флюорита и подтверждает замещение лантаноидами кальция в структуре минерала [9, 11, 16]. Компенсация заряда при вхождении трехвалентной редкой земли на место двухвалентного кальция осуществляется различными способами, как правило, одновалентными натрием или литием. Вхождение лантаноидов в структуру флюорита приводит к появлению узких полос в спектрах люминесценции минералов, индивидуальных для каждой редкой земли.

На рис. 4 показан «обзорный спектр» рентгенолюминесценции образца флюорита КП-3628. В обла-

Таблица 1. Результаты рентгенофлюоресцентного и ICP-MS анализа разноокрашенных зон флюоритов (ppm).

Элемент	1	2	3	4	5
Рентгенофлюоресцентный анализ					
Sr	87	164	337		214
Y	1784	2125	117		100
Zr	1	10	7		1
Ni	12	12	3		4
Cu	10	24	12		22
Zn		5	4		8
As	72	607	6		3
Pb	3	5			
Th	162	884	5		7
ICP-MS анализ					
Y	1942	2260	170	76.1	19.48
La	246	144	2.77	1.49	14.03
Ce	552	338.9	6.35	3.37	31.36
Pr	83.8	52.21	0.90	0.48	4.64
Nd	436.7	244.7	4.71	1.77	27.05
Sm	210.4	127.5	3.27	1.25	14.92
Eu	8.77	5.02	1.0	0.47	0.31
Gd	333.6	222.3	9.60	4.46	27.99
Tb	7.06	46.90	2.58	1.50	6.03
Dy	412.6	281.6	18.10	11.94	35.52
Ho	86.9	59.64	4.18	2.52	7.81
Er	205	144.8	9.47	5.70	19.08
Tm	32.27	22.12	1.14	0.90	2.99
Yb	195.9	126.8	6.58	4.77	16.65
Lu	27.2	17.59	0.85	0.55	2.20
Th	152.9	76.18	6.07	2.17	7.16
Сумма	2842.66	1834.74	71.6	40.19	210.33
TR					
Yb/La	0.73	0.87	2.44	32	1.18

Примечание. Цвет флюорита: 1 – зеленый, 2 – бурый, 3 – фиолетовый, 4 – сиреневый, 5 – белый. Аналитики А.И. Якушев, С.А. Горбачева, ИГЕМ РАН.

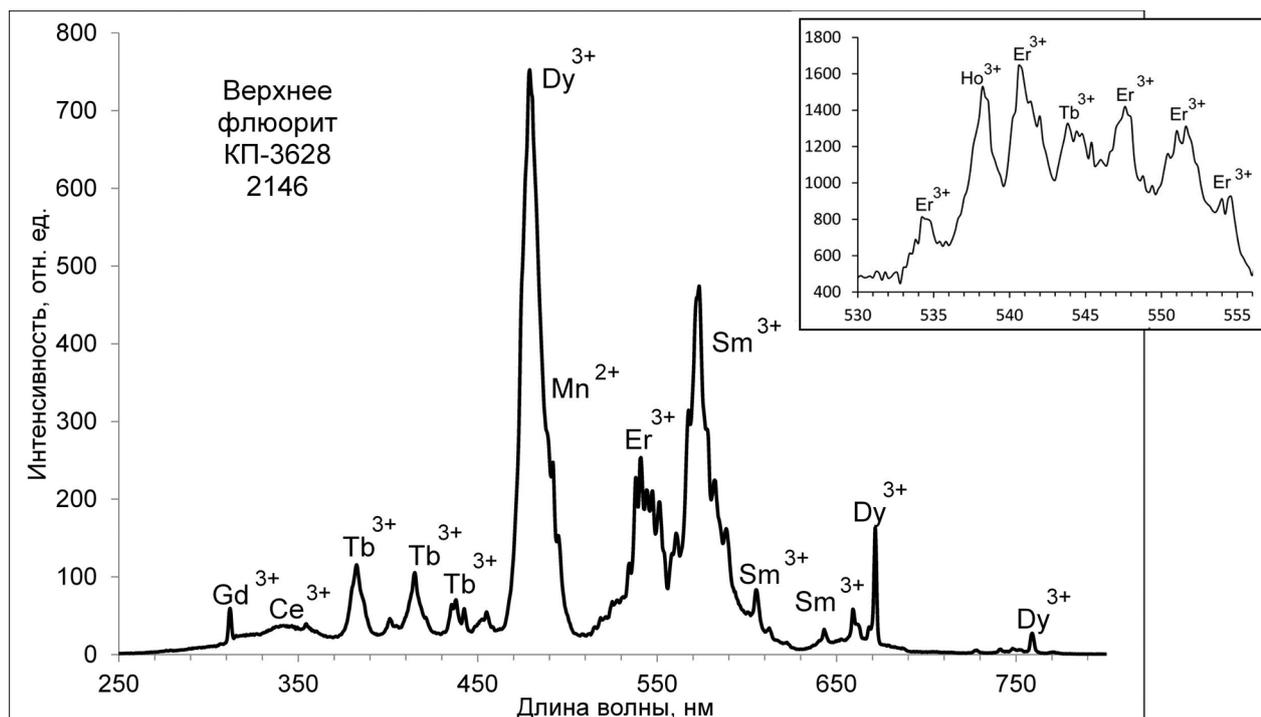


Рис. 4. Спектр рентгенолюминесценции флюорита из грейзенов месторождения Верхнее. Аналитик В.А. Рассулов (ВИМС).

сти спектра от 530 до 560 нм находятся линии люминесценции нескольких редкоземельных элементов, как правило, плохо разрешенные в обзорном спектре. Для идентификации этих РЗЭ измерен «детальный спектр» при более узких щелях монохроматора и увеличенном времени измерения на меньшем шаге в спектре. На врезке показан детальный спектр. Полученные спектры рентгенолюминесценции карадубского флюорита указывают на изоморфное вхождение Er^{3+} , Tb^{3+} , а также Mn^{2+} , в то время как некоторые лантаноиды – La , Nd , Eu , Tm , Yb , Lu – не обнаружены как изоморфные примеси, так как La и Lu не образуют оптически активные центры, полосы люминесценции Nd^{3+} и Yb^{3+} находятся вне области измеренного спектра, а Eu , Tm могут входить в состав отдельных фаз монацита, ксенотима, редкоземельного F-карбоната, бритолита и др.

Методом РСМА изучено около 20 прозрачных и прозрачно-полированных шлифов топаз-флюорит-кварцевых грейзенов месторождения Верхнее, содержащих минералы РЗЭ. Установлено, что во флюорите в основном в зеленой зоне минерала вдоль зональности минерала развиваются арсенаты редких земель по трещинкам между зонами флюорита, замещающая его (рис. 3). Они образуют мелкие зерна изометричной, призматической или тонкоигольчатой формы разме-

ром 10–120 мкм. Кристаллы отличаются высоким рельефом и имеют окраски от бесцветной до оранжево-коричневых оттенков различной интенсивности. Редкоземельные элементы первоначально были обнаружены во флюорите с ярко выраженной зональностью отложения (рис. 1, а) с помощью ICP-MS и РФА. Оказалось, что содержание РЗЭ в разных зонах флюорита различно: наиболее обогащены РЗЭ зоны зеленого и бурого цветов, а обеднена зона сиреневого и белого цвета. Их содержание в минерале (для анализа отбирались чистые фракции прозрачного флюорита) изменялось (в частях на миллион): Y – 19.48–2260, La – 1.49–246, Ce – 3.37–552, Pr – 0.48–83.8, Nd – 1.77–436.7, Sm – 1.25–210.4, Eu – 0.47–8.77, Gd – 4.46–333.6, Tb – 1.5–46.9 и Dy – 11.94–412.6. Изучение обогащенных РЗЭ зон с помощью оптического микроскопа и РСМА выявило включения зерен и агрегатов минералов РЗЭ во флюорите.

Фосфаты

Среди минералов РЗЭ были идентифицированы ксенотим – $\text{Y}(\text{PO}_4)$ и монацит – $\text{Ce}(\text{La}, \text{Y}, \text{Th})(\text{PO}_4)$ (табл. 2), которые в незначительных количествах встречаются в топаз-флюоритовых агрегатах и богатых касситеритом мусковит-топаз-кварцевых и хлорит-кварцевых метасоматитах. Кристаллы монацита и ксенотима слагают скопления мелких (0.01–0.001 мм)

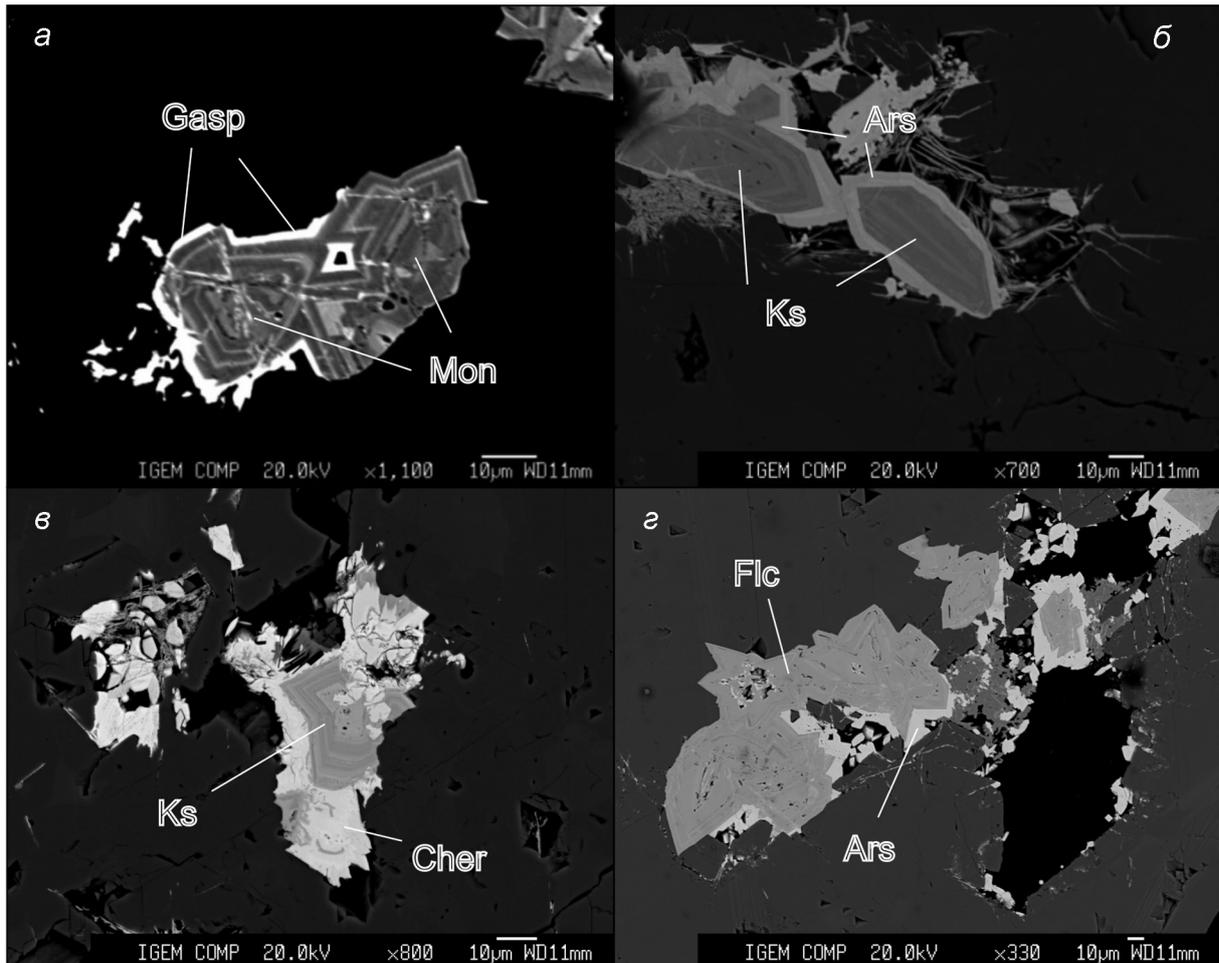


Рис. 5. Каймы газспарита-Ce (Gasp) вокруг кристаллов монацита (Mon) (а); каймы арсенатов РЗЭ (Ars) вокруг кристаллов ксенотима (Ks) (б); зона черновита-Y (Cher) обрастает кристаллы ксенотима (Ks) (в); арсенат-(Y, Ce) (Ars) замещает флюоцерит (Flc) (з). (PCMA. JXA-8200/ GEOL. ИГЕМ РАН).

зерен. Реже встречаются флюоцерит – $(\text{Ce, La, Nd})\text{F}_3$ и бастнезит – $(\text{Ce, La, Nd})(\text{CO}_3)\text{F}$ (рис. 5).

Эмпирические формулы РЗМ, пересчитанные на 1 катион и 4 атома (F + O) в формуле ABO_4 :

- 1) Монацит – $(\text{Ce}_{0.387} \text{La}_{0.143} \text{Y}_{0.02} \text{Mn}_{0.002} \text{Th}_{0.104} \text{Sm}_{0.046} \text{Nd}_{0.21} \text{Ca}_{0.089} \text{Pr}_{0.048} \text{Dy}_{0.002})_{\Sigma 1.069} (\text{P}_{0.891} \text{As}_{0.003} \text{Si}_{0.057})_{\Sigma 0.951} (\text{F}_{0.092} \text{O}_{3.908})_{\Sigma 4}$
- 2) Газспарит – $(\text{Ce}_{0.379} \text{Fe}_{0.085} \text{La}_{0.223} \text{Y}_{0.01} \text{Sm}_{0.01} \text{Pz}_{0.034} \text{Dy}_{0.002} \text{Gd}_{0.03} \text{Er}_{0.002} \text{Ho}_{0.001} \text{Tb}_{0.001} \text{Th}_{0.034} \text{Ca}_{0.248})_{\Sigma 1.02} (\text{P}_{0.053} \text{As}_{0.888})_{\Sigma 0.964} (\text{F}_{0.194} \text{O}_{3.806})_{\Sigma 4}$
- 3) Ксенотим – $(\text{Ce}_{0.017} \text{La}_{0.0078} \text{Pr}_{0.0039} \text{Y}_{0.871} \text{Nd}_{0.0115} \text{Sm}_{0.0036} \text{Gd}_{0.0152} \text{Dy}_{0.0004} \text{Yb}_{0.0337} \text{Th}_{0.0045} \text{U}_{0.007} \text{Ca}_{0.0296} \text{Fe}_{0.0015} \text{Pb}_{0.0037})_{\Sigma 1.003} (\text{P}_{0.753} \text{As}_{0.064} \text{Si}_{0.116})_{\Sigma 0.871} (\text{F}_{0.027} \text{O}_{3.58})_{\Sigma 3.85}$
- 4) Черновит – $(\text{Y}_{0.58} \text{Ce}_{0.015} \text{Sm}_{0.026} \text{Nd}_{0.021} \text{Yb}_{0.008} \text{Dy}_{0.119} \text{Gd}_{0.093} \text{Er}_{0.032} \text{Ho}_{0.016} \text{Th}_{0.285} \text{Tb}_{0.023} \text{Fe}_{0.011} \text{Ca}_{0.134})_{\Sigma 1.14} (\text{P}_{0.011} \text{As}_{0.872})_{\Sigma 0.883} (\text{F}_{0.109} \text{O}_{3.81})_{\Sigma 4}$

- 5) Ксенотим – $(\text{Y}_{0.518} \text{Nd}_{0.058} \text{Pz}_{0.012} \text{Sm}_{0.022} \text{La}_{0.029} \text{Ce}_{0.106} \text{Th}_{0.117} \text{Ca}_{0.035} \text{Fe}_{0.28})_{\Sigma 1.17} (\text{P}_{0.90} \text{Si}_{0.03})_{\Sigma 0.93} (\text{F}_{0.278} \text{O}_{3.722})_{\Sigma 4}$
 - 6) Черновит – $(\text{Y}_{0.534} \text{Ce}_{0.031} \text{La}_{0.005} \text{Sm}_{0.034} \text{Nd}_{0.035} \text{Pz}_{0.008} \text{Yb}_{0.008} \text{Dy}_{0.103} \text{Gd}_{0.108} \text{Er}_{0.03} \text{Ho}_{0.012} \text{Tb}_{0.019} \text{Th}_{0.046} \text{Fe}_{0.007} \text{Ca}_{0.042})_{\Sigma 1.022} (\text{As}_{0.879} \text{F}_{0.129} \text{O}_{3.871})_{\Sigma 4}$
 - 7) Флюоцерит-Ce – $(\text{Ce}_{0.398} \text{Fe}_{0.002} \text{La}_{0.157} \text{Y}_{0.001} \text{Mn}_{0.002} \text{Th}_{0.089} \text{Sm}_{0.006} \text{Nd}_{0.123} \text{Ca}_{0.188} \text{Pr}_{0.003})_{\Sigma 0.966} (\text{P}_{0.001} \text{As}_{0.002} \text{F}_{2.904} \text{O}_{0.093})_{\Sigma 3}$
 - 8) Арсенат-Y-Ce – $(\text{Ce}_{0.115} \text{La}_{0.006} \text{Y}_{0.15} \text{Mn}_{0.003} \text{Th}_{0.006} \text{Sm}_{0.054} \text{Nd}_{0.102} \text{Ca}_{0.11} \text{Pr}_{0.005})_{\Sigma 1} (\text{P}_{0.003} \text{As}_{0.498} \text{F}_{0.61})_{\Sigma 1.1} \text{O}$
- В грейзеновую стадию образуется монацит с содержанием P = 29.8 мас. % (арфу 0.89), с повышенной концентрацией Nd (арфу 0.21), La (арфу 0.14), Sm (арфу 0.046) и Th (арфу 0.104) и незначительным содержанием Si (0.057 арфу), а также ксенотим-Y с низкими значениями REE и Th. В постмагаматическую стадию

Таблица 2. Химический состав ксенотимов, монацитов и арсенатов РЗЭ (РСМА) (мас. %).

Элемент, вес. %	1	2	3	4	5	6	7	8
As ₂ O ₃	0.25	32.2	0.27	26.26	0.41	37.48	40.62	0.17
P ₂ O ₅	29.8	0.19	29.21	6.81	26.92	0.32	0.15	0.05
SiO ₂	0.27	0.11	0.45	0.45	3.75	0.01	0.06	0.15
La ₂ O ₃	10.36	17.15	0.51	5.85	0.71	0.33	0.69	14.36
Ce ₂ O ₃	33.5	27.19	0.45	3.45	1.57	3.84	17.5	39.02
Pr ₂ O ₃	3.75	2.67	0.55	0.75	0.36	1.11	0.1	2.96
Nd ₂ O ₃	10.36	11.4	10.69	9.67	1.08	9.16	12.24	15.36
Sm ₂ O ₃	3.16	2.2	6.78	6.58	0.35	7.11	6.65	2.66
Y ₂ O ₃	0.43	0.42	43.75	26.57	55.01	12.88	15.0	0.04
Dy ₂ O ₃	0.25	0.15	2.01	2.01	0.08	6.45	0.32	0.3
Gd ₂ O ₃	0.59	0.31	0.21	0.32	0.15	11.84	0.33	0.45
Er ₂ O ₃	> 0.1	> 0.1	> 0.1	> 0.1	> 0.1	1.36	> 0.1	> 0.1
Yb ₂ O ₃	> 0.1	> 0.1	> 0.1	> 0.1	3.72	0.20	0.35	0.25
Ho ₂ O ₃	> 0.1	> 0.1	> 0.1	> 0.1	> 0.1	0.72	> 0.1	> 0.1
Tb ₂ O ₃	> 0.1	> 0.1	> 0.1	> 0.1	> 0.1	1.72	> 0.1	> 0.1
ThO ₂	4.32	2.83	1.17	6.52	0.67	3.25	2.53	7.02
MnO	0.03	0.09	0.07	0.07	0.00	0.00	0.06	0.05
CaO	0.08	1.54	2.07	3.07	0.43	2.21	0.2	3.14
FeO	0.00	0.00	0.05	0.02	0.06	0.00	0.26	0.05
PbO	0.15	0.00	0.02	0.01	0.47	0.00	0.09	0.55
UO ₂	0.68	0.02	0.01	0.01	0.11	0.00	0.04	0.09
F	2.56	2.75	2.37	2.39	4.43	2.63	4.12	25.07
Сумма	100.54	101.22	100.64	100.81	101.54	102.22	101.27	111.92
F = O	-1.2	-1.34	-1.15	-1.3	-2.1	-1.3	-2.04	-12.3
∑REE ₂ O ₃ +Y ₂ O ₃	66.73	65.81	64.95	55.2	63.03	56.72	53.26	75.4
Сумма	99.34	99.88	99.49	99.51	99.44	100.92	99.27	99.62

Примечание. 1, 2 – каймы газпарита (2) вокруг кристаллов монацита (1); 3, 4 – каймы арсенатов РЗЭ (4) вокруг кристаллов ксенотима (3); 5, 6 – зона черновита-Y(6) обрастает кристалл ксенотима (5); 7, 8 – арсенат-Ce-Y(7) замещает флюоцерит (8). Аналитик В.И. Таскаев.

монацит замещается газпаритом-Ce, при этом P замещается As (0.888 apfu), а также в нем увеличивается концентрация La (до 0.223 apfu), Ca (apfu 0.248), появляются в незначительных количествах Er, Ho, Tb и F. В гидротермальную стадию ксенотим также частично преобразуется, на кристаллы его нарастают каймы, соответствующие по составу черновиту-Y, обогащенному HREE (Dy, Gd, Er, Tb) и Th (до 0.285 apfu). Анализ полученных данных свидетельствует о том, что в процессе преобразования ксенотима и монацита образуются фазовогомогенные твердые растворы бинарных рядов ксенотим-черновитовый [10, 13, 22] и по аналогии монацит-цериевый с незначительным содержанием Si. Наблюдаются случаи замещения флюоцерита-Ce арсенатом-Y-Ce, в котором отмечается повышенная концентрация Ce, La, Nd, Sm и Th. Состав изученных РЗМ свидетельствует о том, что

члены этих изоморфных рядов варьируют не только в масштабе анионных подрешеток, но также и в части катионов.

Флюоцерит (синоним – тисонит) – фторид (Ce, La) (F, O)₃

В прозрачных шлифах выделения флюоцерита в грейзенах месторождения тяготеют преимущественно к границам зерен топаза и кварца, нередко к трещинам спайности слюды. Большой частью флюоцерит приурочен к интерстициям, но наблюдалось и замещение им топаза. Так как в природе флюоцерит практически не встречается в неизменном виде, флюоцерит в грейзенах месторождения Верхнее в значительной степени изменен и замещается бастнезитом и арсенатами РЗЭ. Под микроскопом флюоцерит бесцветен, имеет заметный рельеф, довольно ясную шаг-

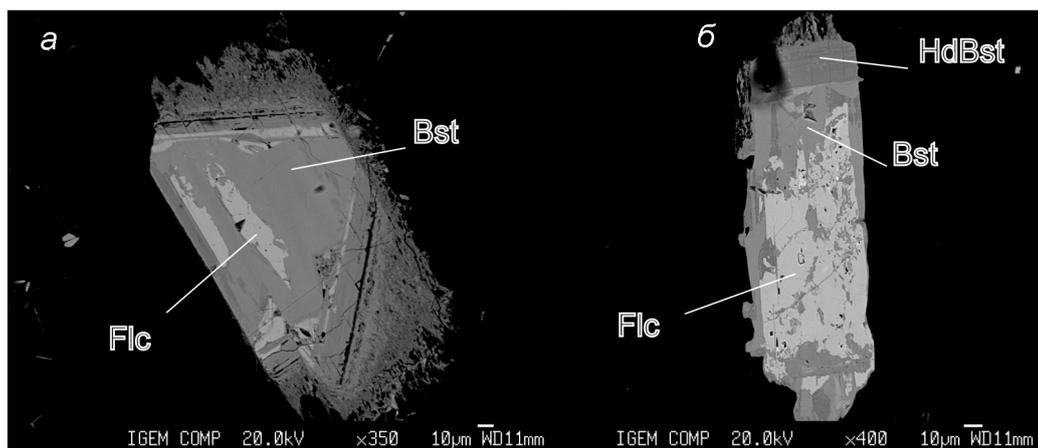


Рис. 6. Кристаллы флюорита (Flc) (а, б), которые замещаются бастнезитом (Bst); HdBst – кайма гидробастнезита (HdBst). (РСМА. JXA-8200/ GEOL. ИГЕМ РАН). Аналитик В.И. Таскаев.

реневую поверхность, низкие цвета интерференции и напоминает апатит. Минерал одноосен, оптически отрицателен.

Изученный нами флюорит, по данным РСМА (табл. 2, 3), имеет четко выраженный цериевый характер и отличается отсутствием HREE. Он характеризуется повышенным содержанием Ce_2O_3 (19–20 мас. %), La_2O_3 (19–20 мас. %) и Nd_2O_3 (19–20 мас. %), кроме того, содержит Sm_2O_3 (3 мас. %). В целом, он близок к акцессорному флюориту гранитов и пегматитов Казахстана, Монголии, Уганды, Швеции и США. Некоторые различия наблюдаются в соотношении La, Ce, Nd и Th. Если сравнивать флюорит из пегматитов с гидротермальными минералами, то основное отличие гидротермальных флюоритов заключается в уменьшении содержания лантана при близких значениях остальных лантаноидов.

Бастнезит. F-карбонат (Ce, La, Nd, Pr) F [CO₃]

В редкометалльных грейзенах месторождения бастнезит развивается по кристаллам флюорита в виде отдельных зон и радиально-лучистых агрегатов в желто-бурых тонах (рис. 6). Кристаллы имеют призматический и таблитчатый облик. Цвет минерала восково-желтый, бурый, с красноватым оттенком, блеск стеклянный. Оптически положительный. Гидробастнезит образует кайму нарастания на псевдоморфозу бастнезита (рис. 6, б).

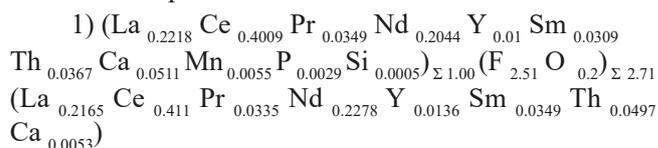
Химический состав бастнезита показывает резко цериевый характер и полное отсутствие HREE. По своему составу бастнезит из руд месторождения характеризуется повышенным содержанием La (14–15 % мас. %) и Ce (29–31 мас. %) и высоким Nd (16–19 мас. %) и Sm (3 мас. %). Гидробастнезит отличается от бастнезита пониженным содержанием Ce

и Nd, но несколько повышенным La. Отличительная особенность карадубских бастнезитов – самая высокая концентрация Nd из всех описанных бастнезитов, что характерно для всех редкоземельных минералов Карадубского района.

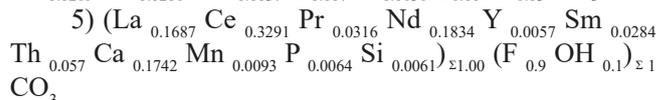
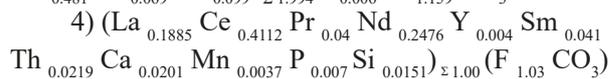
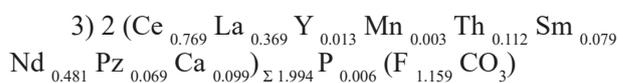
При расчете формулы флюорита в формулу был введен кислород для компенсации положительной валентности при замещении $Ln^{3+} Th^{4+}$, как предлагает делать [27], считающий флюорит оксифторидом. В подтверждение этому кислород был определен во флюорите методом ЭД спектрометрии, и рассчитанное содержание кислорода составляет 2.11–4.59 % [2].

Эмпирические формулы, пересчитанные на 1 катион и 3 атома (F+O) в формуле ABO_3

Флюорит



Бастнезит



Арсенаты PЗЭ

Арсенаты PЗЭ образуют тонкие каймы замещения или нарастания вокруг зерен монацита и ксенодима или приурочены к зональному флюориту. Они

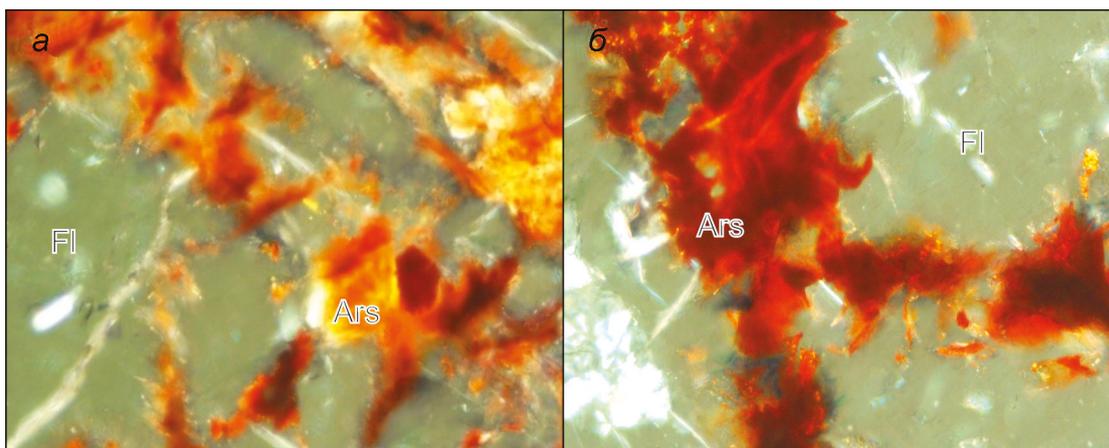


Рис. 7. Агрегаты арсенатов РЗЭ (Ars) в трещинках флюорита (Fl) (а, б); снимок в проходящем свете под микроскопом; поле зрения 0.350 × 0.265 мм.

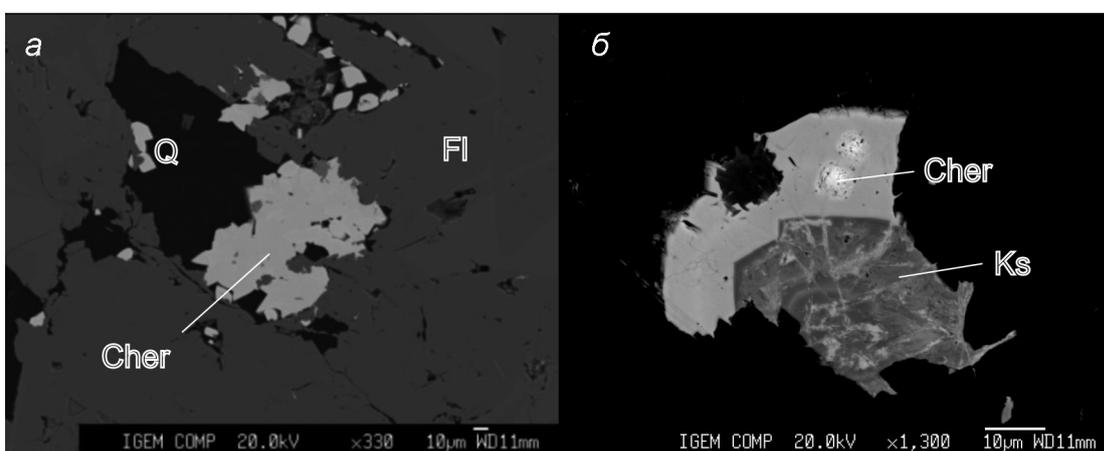


Рис. 8. Вкрапленность и гнезда зерен черновита-(Y) (Cher) в зональном флюорите (Fl) на контакте с кварцем (Q) (а); нарастание черновита (Cher) на кристалл ксенотима (Ks) (б). Снимки в отраженных электронах (JXA- 8200/ GEOL. ИГЕМ РАН).

образуют мелкие зерна изометричной, призматической или тонкоигольчатой формы размером 10–120 мк. Кристаллы отличаются высоким рельефом и имеют окраски от бесцветной до оранжево-коричневых оттенков различной интенсивности (рис. 7).

Черновит-(Y)

Черновит-(Y) образует агрегаты изометричных зерен размером от 20 до 70 мкм, замещает кристаллы ксенотима-(Y), образуя каймы вокруг ранних кристаллов ксенотима-(Y), вкрапленность мелких зерен и агрегатов зерен (рис. 8, а, б), слагает тонкие прожилки во флюорите и кварцево-сланцевой породе.

Под микроскопом в проходящем свете минерал наблюдается в виде бесцветных, светло-желтых до яр-

ко-коричневых таблитчатых и призматических зерен, сходных оптически с зернами ксенотима. Минерал обладает очень высоким рельефом, по оптическим свойствам он одноосный (+). В отраженном свете под микроскопом минерал светло-серый.

Результаты РСМА черновита-(Y) выявили значительные изменения в его химическом составе (табл. 4). Содержание Y_2O_3 колеблется от 12.85 до 27.04 мас. %. Связано это с тем, что в минерале кроме видообразующего металла Y обнаружены лантаноиды (11 из 14 металлов), Ho, Er, Yb. Наиболее высокие содержания (мас. %) из РЗЭ следующие: Dy_2O_3 (3.82–9.14), Gd_2O_3 (5.63–11.70), $(Sm_2O_3$ (1.90–7.17) и Ce_2O_3 (1.02–5.76). Содержание других лантаноидов (La*) не выше примерно 2 мас. % $La^*_2O_3$. Минерал содержит

Таблица 3. Химический состав флюоцерита-(La) и бастнезита-(La) из грейзенов месторождения Верхнее (РСМА) (мас. %).

Содержание оксидов, мас. %	Флюоцерит-(La)		Бастнезит-(La)		Гидробастнезит-La
	1	2	3	4	5
As ₂ O ₃	-	-	-	-	-
P ₂ O ₅	0.12	0.1	0.10	0.23	0.25
SiO ₂	0.01	0.01	0.0	0.50	0.45
MnO	0.11	0.08	0.0	0.06	0.08
CaO	0.81	0.08	0.43	0.26	0.08
La ₂ O ₃	20.42	19.0	14.03	14.13	15.02
Ce ₂ O ₃	36.18	36.34	30.06	31.06	29.52
Pr ₂ O ₃	3.25	2.98	3.21	3.04	2.85
Nd ₂ O ₃	19.43	20.65	18.55	19.17	16.86
Sm ₂ O ₃	3.05	3.28	3.04	3.26	2.71
Y ₂ O ₃	0.64	0.83	0.18	0.21	0.35
Dy ₂ O ₃	> 0.1	> 0.1	> 0.1	> 0.1	> 0.1
Gd ₂ O ₃	> 0.1	> 0.1	> 0.1	> 0.1	> 0.1
Er ₂ O ₃	> 0.1	> 0.1	> 0.1	> 0.1	> 0.1
Yb ₂ O ₃	> 0.1	> 0.1	> 0.1	> 0.1	> 0.1
Ho ₂ O ₃	> 0.1	> 0.1	> 0.1	> 0.1	> 0.1
Tb ₂ O ₃	> 0.1	> 0.1	> 0.1	> 0.1	> 0.1
ThO ₂	2.74	3.54	2.24	1.33	4.11
F	24.63	24.74	5.18	4.99	5.66
F = O	-10.82	-11.04	-1.75	-1.85	-2.1
∑	111.39	111.63	75.19	78.24	77.68
CO ₂ *			21.55	19.75	20.75
H ₂ O*			0.75	0.84	0.65
Сумма REE ₂ O ₃	82.97	83.08	69.07	70.87	67.31
Сумма	100.75	100.59	74.78	76.39	75.58

Примечание. 1, 2 – кристаллы флюоцерита, 3, 4 – бастнезита, 5 – гидробастнезита в топаз-кварцевом грейзене. JXA- 8200/ GEOL. Аналитик В.И. Таскаев.

также Th (ThO₂ – 1.96–8.34 мас. %). В минерале обнаружены F (до 2 мас. %) и P (< 1 мас. % P₂O₅), Fe, Ca, Mn и Si. Заметно изменяется содержание As₂O₃ – от 32.36 до 41.35 мас. %.

Результаты РСМА хорошо пересчитываются на идеализированную формулу (Y, Ln) AsO₄, но сумма металлов в позициях А и В в формуле ABO₄ больше 2 атомов, что является обычным (2.05–2.10 атома) для оксидов этого типа [20]. Во всех анализах Y является преобладающим элементом, но его содержание менее 0.5 атомов на формулу (apfu) позиции А. Следует отметить относительно высокое содержание легких РЗЭ – от 0.111–0.254 apfu.

Гаспарит-(Ce)

Гаспарит-(Ce) обнаружен в рудах грейзенового месторождения Верхнее в виде кайм замещения мо-

нацита-(Ce) (рис. 5, а) и тонких прожилков и мелких агрегатов во флюорите и топаз-мусковит-кварцевом грейзене (рис. 9, б). Это вторая находка этого минерала в России. Впервые на территории нашей страны он был описан в минерализованной зоне разлома Озерный, республика Коми [23].

Под микроскопом в проходящем свете гаспарит-(Ce) имеет яркую красно-коричневую окраску, которая меняется в разных кристаллах (рис. 7, а, б), проявляет характерный призматический габитус (рис. 9, а), очень высокий рельеф, отличается металлоидным блеском и слабо анизотропный.

Результаты РСМА гаспарита-(Ce) выявили значительные изменения в его химическом составе (табл. 4). В гаспарите-(Ce) присутствуют три главных металла (La, Ce, Nd) из группы лантаноидов. Их со-

Таблица. 4. Химический состав черновита-(Y) и гаспарита-(Ce) из грейзенов месторождения Верхнее (РСМА) (мас. %).

Содержание оксидов, мас. %	Черновит-(Y)				Гаспарит-(Ce)			
	1	2	3	4	5	6	7	8
As ₂ O ₃	41.35	39.87	32.36	35.07	41.07	38.66	39.34	38.33
P ₂ O ₅	0.32	0.42	0.34	0.85	0.36	0.69	1.35	1.55
SiO ₂	0.22	0.25	0.20	0.30	0.45	0.50	0.85	1.25
FeO	1.02	0.15	0.72	3.82	Н.м.п.о	Н.м.п.о	0.11	0.01
MnO	0.00	0.01	0.00	0.00	0.06	0.11	0.00	0.00
CaO	1.55	1.72	1.82	3.03	2.75	2.39	2.88	2.84
La ₂ O ₃	0.22	0.52	1.14	1.33	14.63	7.74	15.28	14.86
Ce ₂ O ₃	1.02	2.64	5.26	5.74	25.68	21.92	26.97	25.39
Pr ₂ O ₃	0.00	0.45	0.91	1.32	1.93	1.98	1.83	2.31
Nd ₂ O ₃	1.46	3.57	8.40	8.72	9.56	16.79	6.51	6.88
Sm ₂ O ₃	1.90	3.13	7.17	3.42	1.12	3.46	0.68	0.70
Y ₂ O ₃	27.04	22.16	12.85	13.09	0.40	0.84	0.33	0.45
Dy ₂ O ₃	9.14	8.22	7.64	3.82	> 0.1	> 0.1	0.15	0.15
Gd ₂ O ₃	6.96	8.39	11.70	5.63	> 0.1	> 0.1	2.24	2.21
Er ₂ O ₃	2.49	2.12	1.81	1.11	> 0.1	> 0.1	0.01	0.15
Yb ₂ O ₃	0.62	0.47	0.32	0.44	> 0.1	> 0.1	0.00	0.01
Ho ₂ O ₃	1.26	1.06	0.84	0.66	> 0.1	> 0.1	0.00	0.11
Tb ₂ O ₃	1.73	1.65	1.62	0.70	> 0.1	> 0.1	0.00	0.05
ThO ₂	1.96	2.66	3.24	8.34	0.08	3.25	0.46	1.84
F	0.85	0.77	2.83	4.08	0.89	1.38	1.50	1.50
Σ	99.90	99.90	99.95	99.75	99.0	99.7	99.73	101.46
F=O	0.42	0.35	1.40	2.04	0.44	0.65	0.75	0.75
Сумма REE ₂ O ₃	55.8	54.34	51.56	44.98	53.32	55.12	53.43	53.18
Сумма	99.48	99.55	98.55	97.71	98.55	99.05	98.97	100.71

Примечание. 1, 2 – агрегаты черновита-(Y) в зеленом флюорите; 3 – кайма черновита-(Y) вокруг ксенотима-(Y); 4 – зерна черновита-(Y) в прожилках флюорит-топазового грейзена; 5 – зерна гаспарита в грейзене; 6 – кайма гаспарита-(Ce) вокруг монацита-(Ce); 7, 8 – агрегаты гаспарита-(Ce) в прожилках флюорита. Н.м.п.о. – ниже минимального предела обнаружения. Аналитик В.И. Таскаев.

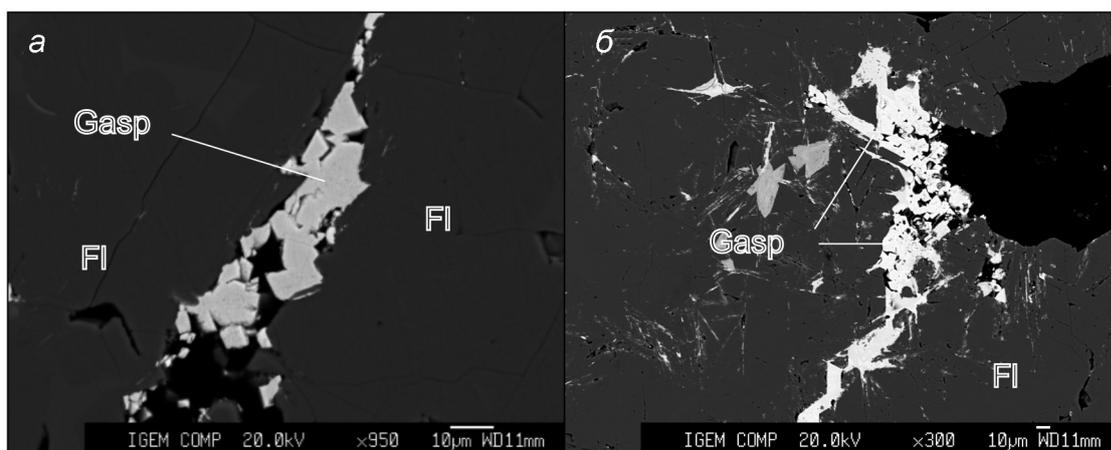


Рис. 9. Призматические кристаллы гаспарита-(Ce) (Gasp) во флюорите (Fl) (а); б – агрегаты гаспарита-(Ce) (Gasp) в кварцевом прожилке.

Снимки в отраженных электронах (JXA- 8200/ GEOL. ИГЕМ РАН).

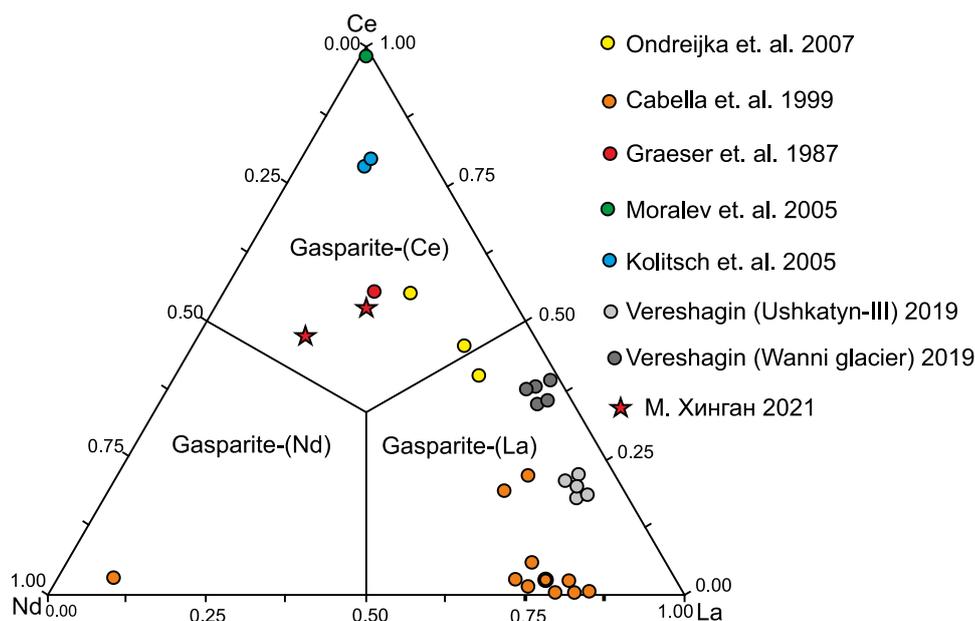


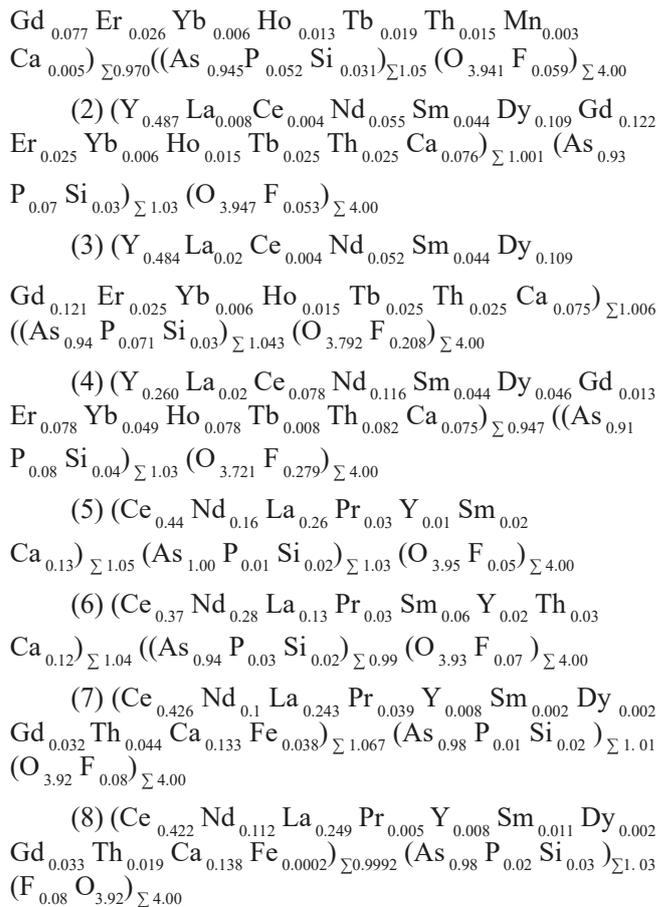
Рис. 10. Вариации химического состава минералов группы газпаритов из разных месторождений в пересчете на La-Ce-Nd. Построена в соответствии с [28].

держание значительно изменяется (мас. %): Ce_2O_3 от 21.92 до 26.97, La_2O_3 от 7.74 до 15.28, Nd_2O_3 6.51 до 16.79. Лантаноиды Pr, Sm и Gd содержатся в количествах менее 2–3 мас. % (Ln_2O_3). Концентрация других лантаноидов меньше 1 мас. % $La^*_2O_3$ или ниже минимального предела обнаружения. Y содержится в виде примеси ($Y_2O_3 < 0.8$ мас. %). В минерале обнаружены Th (~3 мас. % ThO_2), Ca (~3 мас. % CaO), F (до 1.5 мас. %). Содержание As_2O_3 изменяется от 38.33 до 41.07 мас. %. Выявлено присутствие P_2O_5 (до 1.5 мас. %) и SiO_2 (до 1.5 мас. %). Результаты РСМА хорошо пересчитываются на идеализированную формулу $Ce(La^*)AsO_4$.

На тройной диаграмме составов газпаритов (рис. 10) изученные нами карадубские газпариты ложатся в поле газпарита-Ce вблизи поля газпарита-Nd, они имеют самые высокие содержания Nd_2O_3 (6.51–16.79 мас. %) по сравнению с известными газпаритами-Ce из других районов мира. Но в целом, они наиболее близки к газпаритам-Ce из минеральных ассоциаций, связанных с гранитоидами Рудных гор Германии и Чехии [20, 22].

Следует отметить, что РСМА не выявил присутствие Eu в черновите-(Y) и газпарите-(Ce), тогда как этот элемент обнаружен в анализах флюорита.

Эмпирические формулы, пересчитанные на 4 атома (O + F) в формуле ABO_4 : 1–4 – черновит-(Y). 5–8 – газпарит-(Ce):



Наличие в структуре арсенатов As^{5+} указывает на сильно окислительную обстановку, в которой происходило формирование этой поздней минерализации.

Источником мышьяка, по-видимому, явился ранний арсенопирит FeAsS , отмечающийся в кварц-сульфидной ассоциации оловянных руд месторождения. Арсенаты РЗЭ образовались в условиях дефицита серы, высоком окислительном потенциале и повышенной щелочности, в которых мышьяк более положительный (As^{5+}), чем в сульфидах и сульфосолях, что способствует замещению им фосфора в минералах редкоземельных элементов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Подводя итоги изучения РЗМ месторождения Верхнее, можно сделать следующие выводы. По химическому составу флюоцерит близок к акцессорному флюоцериту гранитов и пегматитов Казахстана, Монголии, Уганды, Швеции и США. Некоторые различия наблюдаются в соотношении La, Ce, Nd и Th. По сравнению с флюоцеритом из Казахстана [14], карадубский флюоцерит обеднен La_2O_3 (19–20 мас. %) против 42 мас. % в казахстанском, но обогащен Sm_2O_3 (3 мас. %) против 0.17 мас. %, а также имеет более высокие концентрации Nd_2O_3 (19–20 мас. %) против 3.12 мас. %, что является отличительной особенностью карадубских редкоземельных минералов. Отличие изученного нами флюоцерита от украинских [2] проявляется также в повышенном содержании Nd_2O_3 (19–20 мас. % против 5–6 % в украинском), в то время как содержания La_2O_3 , Ce_2O_3 , Sm_2O_3 близки у обоих минералов. По сравнению с флюоцеритом из пегматитов Тянь-Шаня [15], флюоцерит из грейзенов Верхнего месторождения также обеднен в два раза лантаном (25.9 мас. %), но обогащен Nd, как и в сравнении с казахстанским минералом, т.е. отмечается та же закономерность, что и в случае с флюоцеритом из пегматитов Казахстана. Если сравнивать флюоцерит из пегматитов с гидротермальными минералами, то основное отличие гидротермальных флюоцеритов заключается в уменьшении содержания лантана при близких концентрациях остальных лантаноидов.

По своему составу карадубский бастнезит отличается от кыштымского [12] меньшим содержанием La (14–15 мас. % против 39 %) и Ce (29–31 % против 50 %), но повышенным Nd (16–19 % против 6–7 % в кыштымском) и Sm (3 мас. % в карадубском против 0.1–0.2 % в кыштымском). В целом, бастнезиты, развитые в гранитах и пегматитах, характеризуются незначительными вариациями лантаноидов, из которых наиболее изменчивы содержания La, Ce, Pr, Nd, Sm [17]. Наиболее обогащены Ce бастнезиты щелочных сиенитов и гранитов, карбонатитов и кор выветривания сиенитов. Отличительная особенность карадубских бастнезитов – самая высокая концентрация Nd из всех описанных флюоцеритов, что характерно для

всех редкоземельных минералов Карадубского района. Изученные нами карадубские гаспариты ложатся в поле гаспарита-Ce вблизи поля гаспарита-Nd, т.к. они имеют самые высокие содержания Nd_2O_3 (6.51–16.79 мас. %) по сравнению с известными гаспаритами-Ce из других районов мира. Но в целом, они наиболее близки к гаспаритам-Ce из минеральных ассоциаций, связанных с гранитоидами Рудных гор Германии и Чехии. Карадубские черновиты-Ce по сравнению с известными в других районах (Полярный Урал, Альпы) характеризуются повышенными содержаниями Nd (до 8.79 мас. %), Gd (до 11.7 мас. %), Dy (до 9.14 мас. %), Sm (до 3.42 мас. %), Th (до 8.34 %). В них отмечается регулярная примесь в катионной под решетке Y лантаноидов, а в анионной – Si и P [13]. Полученные результаты в совокупности с опубликованными данными по арсенатам редких земель и Y позволяют выделить изоморфные ряды Y-черновита и Ce-гаспарита [13].

В редкоземельных арсенатах из разных типов пород и различных районов наблюдаются разные типы изоморфизма лантаноидов и Y, замещающих P, который иногда остается в структуре новообразованного арсената, поскольку арсенаты, как правило, наследуют структуру монацита или ксенотима. Выделяются La-, Ce-, Nd-разновидности арсенатов с различным содержанием других лантаноидов и Th, причем отмечается приуроченность редкоземельных арсенатов к трем типам минеральных ассоциаций: к марганцевым рудам (Швейцарские, Итальянские, Австрийские Альпы, Нью-Мексико, Австралия, Центральный Казахстан), к гидротермальным метасоматитам, связанным с гранитами (Цинновец, Карпаты и др.), и к гидротермальной минерализации в метаморфических породах (Швейцарские Альпы. Приполярный Урал, Таджикистан). При сходстве кристаллической структуры эти арсенаты можно рассматривать как разновидности двух минеральных видов – гаспарита и черновита. Описанные нами арсенаты – черновит и гаспарит – ассоциируют с редкометалльными грейзенами, связанными с риолитовыми порфирами, причем арсенаты образовались в поздние стадии гидротермального преобразования топаз-флюоритовых грейзенов как результат замещения акцессорных монацита и ксенотима и переотложения редких земель в трещинах флюорита и кварцево-слюдистых метасоматитов под воздействием As-содержащих флюидов. Смена разных минералов (арсенопирит-сульфоарсенид – арсеносульфосоли – сульфиды мышьяка – арсенаты As), содержащих мышьяк разной валентности (As^{2+} – As^{3+} – As^{5+}), позволяет проследить изменение окислительно-восстановительной обстановки от раннего грейзенового этапа к позднему гидротермально-

му [5]. Кварц-топаз-флюоритовая ассоциация раннего грейзенового этапа отлагалась из высокотемпературных близонейтральных или слабокислых растворов, которые по мере остывания сменяются более низкотемпературными, более окислительными, что фиксируется сменой отрицательной ионной валентности As в арсенопирите все возрастающей долей ковалентной связи, вплоть до целиком ковалентного состояния, а далее прогрессивно усиливается положительность, ковалентность As, которая фиксируется в поздней кварц-арсенатной ассоциации.

Первичный источник лантаноидов связан с процессом осадконакопления океанических осадков, сопровождающийся интенсивной сорбцией РЗЭ марганцевыми оксидами [6], которые в процессе метаморфизма и последующих тектонических деформаций переотлагаются в виде рудных жил. La и Ce близки по своим свойствам, но различие заключается в содержании их в земной коре, которое для Ce в 2 раза выше, чем для La. И к тому же разделение этих элементов происходило в процессе аккумуляции осадков и последующей их литификации. Эти особенности распределения РЗЭ и Y в морских осадках позволяют говорить о первичном коровом источнике этих элементов, которые впоследствии вовлекаются в сложные процессы перераспределения при метасоматозе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в Хингано-Олонойском районе Дальнего Востока выявлен особый тип минерализации Sn-W грейзенов, с высоким содержанием РЗЭ, в которых установлены редкие арсенаты Ce и Y, редкоземельные фтор-карбонаты и фториды редких земель, образовавшиеся в процессе постмагматического метасоматоза по ксенотиму и монациту под воздействием флюидов, содержащих мышьяк, – гаспарит-Ce, черновит-Y, с повышенным содержанием Nd, Sm, Gd, Dy, Yb и Th, флюоцерит-Ce и бастнезит-Ce. Гаспарит-Ce найден в России впервые, а черновит представляет вторую находку в России. Арсенаты РЗЭ могли образоваться в условиях дефицита серы, высокого окислительного потенциала и повышенной щелочности, в которых мышьяк более положительный (As^{5+}), чем в сульфидах и сульфосолях, что способствует замещению им фосфора в минералах редкоземельных элементов [5]. Выявление арсенатов и фторидов редких земель позволяет их использовать в качестве индикаторов окислительно-восстановительной обстановки минералообразования в гидротермальных условиях.

Химический состав арсенатов РЗЭ гаспарита-(Ce) и черновита-(Y) существенно отличается от такового минералов из других мест, что значительно

расширяет существующие представления об изоморфизме РЗЭ в них. Присутствие As в разной форме валентности в структуре арсенатов определяет его индикаторные свойства, т.к. благодаря переменной валентности As может отражать окислительно-восстановительные условия минералообразования.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИГЕМ РАН по теме «Структурно-химические неоднородности и парагенетические ассоциации минералов как отражение процессов петро- и рудогенеза» № 121041500220-0. РФА и РСМА исследования выполнены в ЦКП «ИГЕМ «АНАЛИТИКА».

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны академику Н.С. Бортникову за полезную дискуссию при обсуждении вопросов изоморфизма в структуре редкоземельных минералов и ценные советы по оформлению рукописи. Авторы выражают искреннюю благодарность рецензентам за тщательную редакцию нашей рукописи и внесение ценных замечаний.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев В.И., Марин Ю.Б. Черновит-(Y) и другие мышьяковистые минералы в редкометалльных гранитах и грейзенах Дальнего Востока // Зап. РМО. 2012. N 6. С. 118–125.
2. Возняк Д.К., Бельский В.М., Вишневский О.А., Ильченко К.О., Курило С.И. Оксифлюоцерит -(Ce) камерных пегматитов Волині (Украинский Щит) // Мінерал. журн. 2017. С. 3–16.
3. Голдин Б.А., Юшкин Н.П., Фишман М.В. Новый иттриевый минерал – черновит // Зап. ВМО. 1967. Вторая серия. Ч. 96. Вып. 6. С. 699–704.
4. Гоневчук В.Г., Семяняк Б.И., Коростелев П.Г. Хингано-Охотский металлогенический пояс в концепции террейнов // Руд. месторождения континентальных окраин. Вып. 1. Владивосток: Дальнаука, 2000. С. 35–54.
5. Григорьев Д.П. Вероятное соотношение ионной и ковалентной связей мышьяка в различных минералах и изменчивость связей в процессах минералообразования / Проблемы геохимии. М.: Наука, 1965. С. 449–462.
6. Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане. М.: Наука, 2006. 359 с.
7. Коростелев П.Г., Демашов С.Б., Кокорин А.М., Кокорина Д.К., Сняжков Е.Я. Топазовые грейзены Хинганского месторождения // Тихоокеан. геология. 1994. N 5. С. 117–125.
8. Коростелев П.Г., Семяняк Б.И., Демашов С.Б., Кокорин А.М., Кокорина Д.К., Недашковский А.П., Сняжков Е.Я. Некоторые особенности вещественного состава руд месторождений Хингано-Олонойского района // Руд. месторождения континентальных окраин. Вып. 1. Владивосток: Дальнаука, 2000. С. 202–225.
9. Красилицыкова О.А., Таращан А.Н., Платонов А.Н. Окраска и люминесценция природного флюорита. Киев: Наук. думка, 1986. 224 с.
10. Ляхович В.В., Нонешникова В.И. Акцессорные минералы

- гранитных интрузий Западной Тувы и связанных с ними жильных пород // Тр. ИМГРЭ АН СССР. 1961. Вып. 7.
11. Морошкин В.В., Рассулов В.А. Рентгенолюминесценция флюорита из месторождений различных формационно-генетических типов // ЗВМО. 2002. Ч. XXXI. N 4. С. 59–70.
 12. Пеков И.В., Алимова А.Н., Кононкова Н.Н., Канонеров А.А. К минералогии Мочалина лога на южном Урале // Урал. геол. журн. 2002. № 4 (28) С. 127–144.
 13. Силаев В.И., Филиппов В.Н., Хазов А.Ф., Макеев А.Б., Юхтанов П.П. Система черновита: новый взгляд через полвека после открытия минерала // Изв. Коми науч. центра УрО. Сер. Науки о Земле. 2020. № 1 (41). С. 69–79.
 14. Чистякова М.Б., Казакова М.Е. Флюоцерит из Казахстана // Тр. минерал. музея им. А.Е. Ферсмана. 1969. Вып. 19. С. 236–238.
 15. Фельдман Л.Г., Сурков Б.К., Столярова Т.И. Флюоцерит из редкометалльных гранитов Северного Тянь-Шаня и некоторые данные к генетической минералогии фторидов редкоземельных элементов // Тр. минерал. музея им. А.Е. Ферсмана. 1973. Вып. 22. С. 143–158.
 16. Феофилов П.П. Поляризованная люминесценция кубических кристаллов // УФН. 1956, Т. 58, № 1. С. 69–84.
 17. Allen O.D., Comstock W.J. Bastnasite and tysonite from Colorado // Amer. J. Sci., III S., 1880. 19. P. 390.
 18. Armbruster T., Buhler C., Graeser S., Stalder H.A., Amthauer G. Cervadonite- (Ce), a new Alpine fissure mineral // Schweizerische Min. und Pet. Mitteilungen. 1988. V. 68. P. 125–132.
 19. Brahi A., Mongi F.M., Amor H. Cerium arsenate, $CeAsO_4$ // Acta Cryst. 2002. E 58. P. 98–99.
 20. Breiter K., Corjakova R., Skoda R. The involvement of F, CO_2 and As in the alteration of Zr-Th-REE-bearing accessory minerals the Hora State Kateriny A-type granite. Czech Republic // Canad. Min. 2009. V. 47. P. 1375–1398.
 21. Cabella R., Lucchetti G., Marescotti P. Occurrence of REE-arsenates from Fe-Mn deposit. Ligurian Briançonnais Domain. Maritime Alps. Italy // Canad. Min. 1999. V. 37. P. 961–972.
 22. Förster H.-J., Ondrejka M., Uher P. Mineralogical responses to subsolidus alteration of granitic rocks by oxidizing As-bearing fluids: REE arsenates and As-rich silicates from the Zinnwald granite, Eastern Erzgebirge. Germany // Canad. Mineralogist. 2011. V. 49. P. 913–930.
 23. Graeser S., Scwander H. Gasparite – (Ce) and monazite – (Nd): two new minerals to the monazite group from the Alps // Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt. 1987. V. 67. P. 103–113.
 24. Mills S., Kartashov P.M., Kampf A.R., Raudsepp M. Arsenoflorencite-(La), a new mineral from the Komi Republic. Russian Federation: description and crystal structure. European // J. Mineralogy. 2010. 22. P. 613–621.
 25. Moralev G.V., Borisov A.V., Surenkov S.V., Nagaeva S.P., Tarbaev M.B., Kuznetsov S.K., Onishenko S.A., Epifanova L.I., Soboleva A.A. Distribution and modes of occurrences of REE at the Chudnoe and Nesterovskoe Occurrences of Au-Pd-REE ore mineralization in the Maldnyrd Range. Nether-Polar Urals // Geochem. Inter. 2005. 43. 11. P. 1078–1097.
 26. Ondrejka M., Uher P., Pršek J., Ozdín D. Arsenian monazite-(Ce) and xenotime-(Y). REE arsenates and carbonates from the Tisovec-Rejkovo rhyolite, Western Carpathians, Slovakia: Composition and substitutions in the (REE.Y)XO₄ system (X = P, As, Si, Nb, S) // Lithos. 2007. V. 95. P. 116–129.
 27. Steyn J.G.D. Tysonite from Mutue Tides // Geol. Surv. Repts. S. Africa. Bull. 1961. 35 p.
 28. Vereshchagin O.S., Britvin N., Perova E.N., Brusnitsyn A.I., Polekhovskiy Y.S., Shilovskikh V.V., Bocharov V.N. Ate van der Burgt, S. Cuchet, and N. Meisser. Gasparite- (La), $La(AsO_4)$, a new mineral from Mn ores of the Ushkatyn-III deposit. Central Kazakhstan, and metamorphic rocks of the Wanní glacier. Switzerland // Amer. Mineral. 2019. V. 104. P. 1469–1480.

Рекомендована к печати Н.А. Горячевым
после доработки 09.06.2022 г.
принята к печати 19.07.2022 г.

N.V. Gorelikova, B.I. Semenyak, P.G. Korostelev, V.I. Taskaev, F.V. Balashov, V.A. Rassulov

Rare earth minerals in rare-metal greisens of the Verkhnee deposit in the Khingan-Olonoiisky district of Priamurye, Russia

Rare minerals represented by oxides, fluorides, F-carbonates and REE arsenates associated with monazite-Ce, monazite-Th, xenothym-Y and REE zonal fluorite were identified in rare-metal ores of the Sn-W deposits of the Malyi Khingan in Priamurye. Rare lanthanide minerals are described, such as fluocerite, bastnesite, gasparite-Ce, first found in Russia in Sn-W greisens, and chernovite-Y, which is the second find in the greisens of the Russian Far East. The processes of sequential replacement of xenothyme-Y and monazite-Ce by arsenic fluids in the late hydrothermal stage with the formation of various REE minerals with different lanthanide ratios are shown, and the difference is revealed in their chemical composition from that of the previously described similar minerals in other deposits of the world. Due to the different valence of arsenic and the unlimited isomorphism of rare earths, arsenates can be used as indicators of redox conditions of their deposition.

Key words: rare-earth minerals, greisens, tungsten-tin deposits, Malyi Khingan, Russian Far East.