

УДК 548/549 75:552.331(571.6)

## РЕДКИЕ АРСЕНАТЫ РЗЭ ЧЕРНОВИТ-(Y) И ГАСПАРИТ-(Ce) В Sn–W ГРЕЙЗЕНОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ КАРАДУБСКОГО РУДНОГО ПОЛЯ (ХИНГАНО-ОЛОНОЙСКИЙ РАЙОН, ПРИАМУРЬЕ, РОССИЯ)

© 2021 г. Н. В. Гореликова<sup>1,\*</sup>, П. Г. Коростелев<sup>2</sup>, Б. И. Семеняк<sup>2</sup>, В. Г. Гоневчук<sup>2</sup>,  
В. И. Таскаев<sup>1</sup>, В. А. Рассулов<sup>3</sup>, академик РАН Н. С. Бортников<sup>1,4,\*\*</sup>

Поступило 17.07.2021 г.

После доработки 27.07.2021 г.

Принято к публикации 29.07.2021 г.

В Sn–W грейзеновых месторождениях Карадубского рудного поля выявлены редкие арсенаты РЗЭ черновит-(Y) и гаспарит-(Ce), ассоциирующие с топазом, флюоритом, флюоцеритом и бастнезитом. Они замещают ранние ксенотим-(Y) и монацит-(Ce). Черновит-(Y) и гаспарит-Ce из Sn–W-грейзенов отличается по химическому составу от этих же минералов, ранее описанных в других местах. Черновит-(Y) отличается минимальным содержанием Y – всего 0.47 до 0.26 атомов в формуле (аф), относительно повышенным содержанием легких РЗЭ – 0.111–0.254 аф. Гаспарит-(Ce) обладает высоким содержанием Nd – 0.28 аф. Арсенаты РЗЭ образовались при замещении ксенотима-(Y), монацита-(Ce) и флюорита, содержащего РЗЭ, в сильно окислительных условиях.

*Ключевые слова:* гаспарит-(Ce), черновит-(Y), арсенаты РЗЭ, флюоцерит, бастнезит, флюорит, грейзены

DOI: 10.31857/S2686739721110062

### ВВЕДЕНИЕ

Минералы редкоземельных элементов (РЗЭ) представляют своеобразную группу природных соединений, образующихся в различных геологических обстановках. Некоторые из них, такие, как фосфаты, карбонаты, оксиды, силикаты, часто встречаются в щелочных породах, и в виде акцессорных минералов в гранитоидах, пегматитах и грейзенах. Эти минералы характеризуются неограниченным изоморфизмом и могут использоваться как индикаторы геологических процессов. Некоторые из них очень редки: известно всего несколько находок. К ним относятся арсенаты РЗЭ: известно 14 минеральных видов из этой группы.

Среди них преобладают Ce-содержащие минералы (11 минералов) [1–3] и только 3 – La-содержащие арсенаты [4, 5] и 1 иттриевый арсенат [6].

Редкие арсенаты РЗЭ гаспарит-(Ce) и черновит-(Y) в ассоциации с фосфатами, фторидами, фтор-карбонатами РЗЭ: монацитом-(Ce), ксенотимом-(Y), флюоцеритом и бастнезитом выявлены в топаз-флюоритовых грейзенах Карадубского рудного поля, расположенного в верховьях р. Карадуб в Еврейской автономной области. Это первая находка арсенатов РЗЭ в Sn–W-грейзеновых месторождениях.

### ГЕОЛОГИЯ РАЙОНА

Sn–W-редкометалльные месторождения расположены на северо-восточной окраине Хингано-Олонойской вулканоструктуры, сформированной на этапе меловой тектоно-магматической активизации Буреинского супертеррейна [7]. Вулканоструктура сложена породами трех свит (снизу-вверх): станолірской – лавы основного и среднего состава, их туфы и лавобрекчии; солонечной – риолиты, дациты и их туфы и обманитской – риолиты, их лавобрекчии, игнимбриты и туфы. Вулканогенные породы прорваны интрузиями гранитов, гранит-порфиоров и дайками порфириров, плагиопорфиоров и диабазов. Месторождения приурочены к кольцевым вулкано-

<sup>1</sup> Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>2</sup> Дальневосточный Геологический институт, Дальневосточное отделение Российской академии наук, Владивосток, Россия

<sup>3</sup> Всероссийский Институт минерального сырья, Москва, Россия

<sup>4</sup> Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского, Санкт-Петербург, Россия

\*E-mail: ngor@igem.ru

\*\*E-mail: bns@igem.ru

тектоническим структурам, располагающимся в виде цепочек вдоль линейных глубинных разломов.

### УСЛОВИЯ НАХОЖДЕНИЯ

Минералы РЗЭ обнаружены в рудах месторождений (Верхнее, Обещающее, Каменистое и др.), которые не имеют аналогов среди известных оловорудных месторождений: они отличаются высокими концентрациями F (флюорит, топаз), повышенным содержанием In и редких (Ta, Nb, РЗЭ и др.) и радиоактивных (Th) металлов [8]. Наиболее детально изучены руды месторождений Верхнее и Обещающее. Руды всех изученных месторождений обогащены РЗЭ, но в разной степени. Самые высокие содержания этих элементов выявлены в грейзенах и жилах месторождения Верхнее, менее всего их – в грейзенах месторождения Каменистое. Рудные тела – трубообразные зоны эксплозивных брекчий, расположенных в вулканических жерлах. Они сложены топазово-слюдистыми грейзенами с чехлами кварц-турмалиновых и хлоритовых метасоматитов, содержащих высокие концентрации флюорита и относительно низкие касситерита и сульфидов. Флюорит обнаружен в кварц-топазовых зонах в виде рассеянной вкрапленности, а также в кварц-топазовом агрегате, цементирующем обломки риолитов в брекчиях [8].

### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для диагностики и изучения минералов использованы различные аналитические методы. Первоначально РЗЭ в минералах были 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 (PANalytical). Оптические свойства и минеральный состав агрегатов изучены с помощью оптического микроскопа “Olympus” BX-1 и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) на микроанализаторе JXA-8200/GEOL, оснащенного 5 волновыми спектрометрами и ЭДС-приставкой. Неоднородность минералов РЗЭ и их агрегатов исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM 5610 (СЭМ). При исследовании с помощью РСМА зерна и агрегаты зерен минералов РЗЭ предварительно изучались в отраженных электронах, чтобы выбрать однородные участки, размеры которых достаточны для проведения измерений. Условия съемки: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 20 нА, диаметр зонда 1 мкм, экспозиция – 10 сек. В качестве стандартов использовались природные минералы и синтетические соединения:  $\text{CeP}_5\text{O}_{14}$

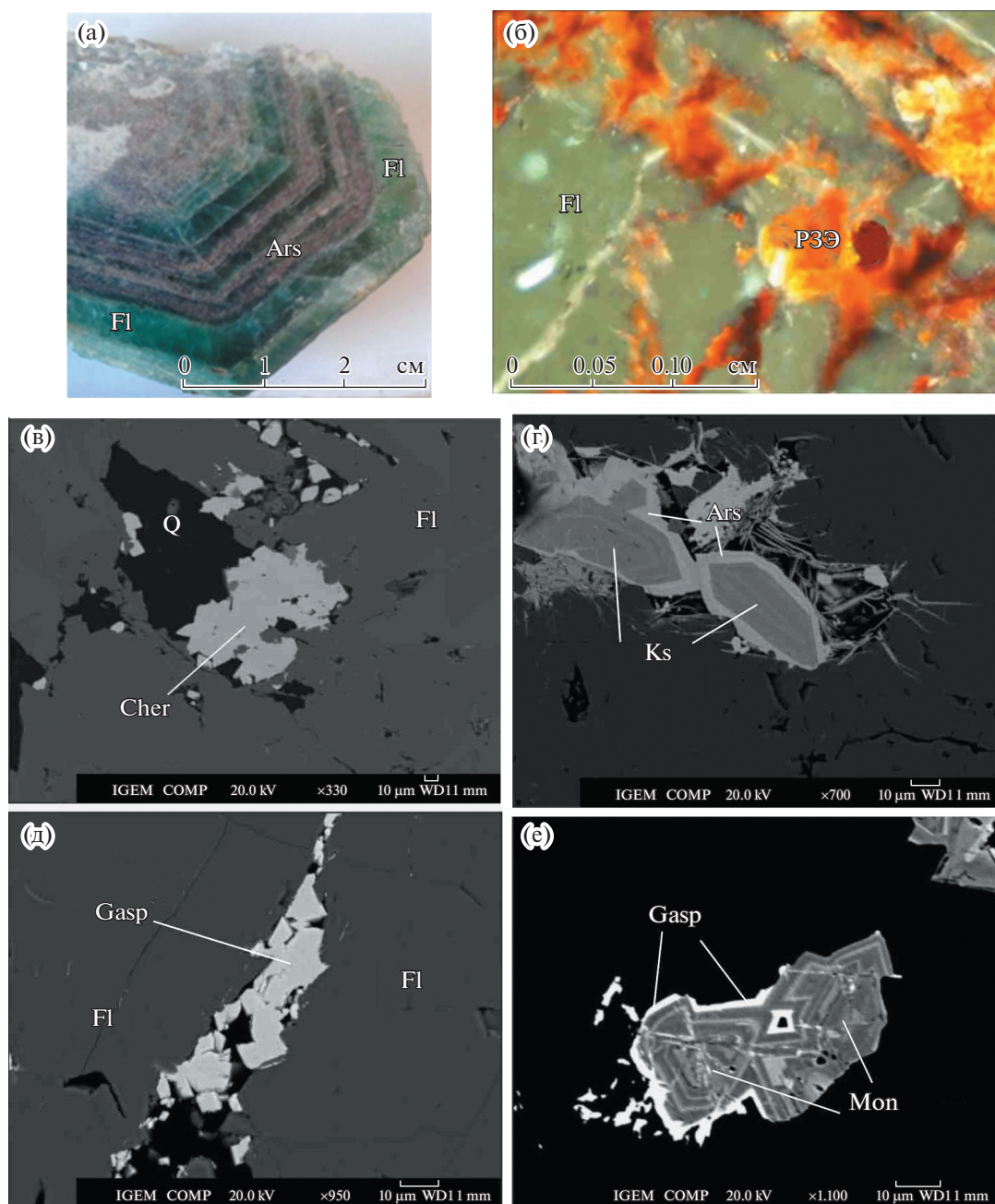
( $\text{CeL}\alpha$ ), F-апатит ( $\text{PK}\alpha$ ), пирит ( $\text{FeK}\alpha$ ), сфен ( $\text{CaK}\alpha$ ),  $\text{LaF}_3$  ( $\text{LaL}\alpha$ ,  $\text{FK}\alpha$ ),  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ( $\text{YL}\alpha$ ), спессартин ( $\text{MnK}\alpha$ ),  $\text{ThO}_2$  ( $\text{ThM}\alpha$ ),  $\text{SmPO}_4$  ( $\text{SmL}\alpha$ ),  $\text{NdPO}_4$  ( $\text{NdL}\alpha$ ),  $\text{PrPO}_4$  ( $\text{PrL}\alpha$ ),  $\text{GaAs}$  ( $\text{AsL}\alpha$ ),  $\text{DyPO}_4$  ( $\text{DyL}\alpha$ ),  $\text{GdPO}_4$  ( $\text{GdL}\alpha$ ),  $\text{ErPO}_4$  ( $\text{EuL}\alpha$ ),  $\text{YbPO}_4$  ( $\text{YbL}\alpha$ ),  $\text{TbPO}_4$  ( $\text{TbL}\alpha$ ),  $\text{HoPO}_4$  ( $\text{HoL}\beta$ ) (в скобках – используемая аналитическая линия). Концентрации элементов рассчитывались с применением метода ZAF-коррекции.

Размеры зерен и агрегатов арсенатов РЗЭ очень мелкие (10–120 мкм), они неоднородны, поэтому рентгеновские характеристики минералов получить не удалось. Их диагностика осуществлена по данным РСМА.

### МИНЕРАЛЫ РЗЭ

Методом РСМА изучено около 15 прозрачных и прозрачно-полированных шлифов топаз-флюорит-кварцевых грейзенов месторождений Верхнее и Обещающее, содержащих минералы РЗЭ. Наиболее полно удалось изучить минералы РЗЭ из руд месторождения Верхнее, поскольку в них были обнаружены зерна и агрегаты зерен, позволившие получить удовлетворительные анализы. Редкоземельные элементы первоначально были обнаружены во флюорите с ярко выраженной осцилляторной зональностью зерен (рис. 1а) 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 цвета. Их содержание в минерале 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. Методы ICP-MS и РФА не являются локальными, поэтому нельзя исключить, что высокие содержания РЗЭ во флюорите обусловлены присутствием в нем мельчайших включений минералов РЗЭ. Изучение обогащенных РЗЭ зон с помощью оптического микроскопа и РСМА выявило включения зерен и агрегатов минералов РЗЭ во флюорите.

Среди минералов РЗЭ были идентифицированы ксенотим-(Y) –  $\text{Y}(\text{PO}_4)$  и монацит-(Ce) –  $\text{Ce}(\text{La}, \text{Y}, \text{Th})(\text{PO}_4)$ , которые в незначительных количествах встречены в топаз-флюоритовых агрегатах. Они слагают скопления мелких (0,01–0,001 мм) зерен. Реже встречаются флюоцерит-(Ce) –  $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd})\text{F}_3$  и бастнезит-(Ce) –  $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd})(\text{CO}_3)\text{F}$ . В ассоциации с ними обнаружены крайне редкие арсенаты РЗЭ: черновит-(Y) и гаспарит-(Ce), которые известны всего в нескольких местах. Они будут описаны более детально, так как это первая находка этих минералов в Sn–W-грейзенах, а их химический состав отличается от состава этих минералов, ранее описанных в других частях све-



**Рис. 1.** Условия нахождения и сростания минералов РЗЭ в рудах месторождения Верхнее: а – флюорит с осцилляторной зональностью, содержащий включения минералов РЗЭ преимущественно в зонах зеленого и бурого цветов, фото штуфа; б – агрегаты арсенатов РЗЭ (ярко-красные зерна) в трещинках флюорита, снимок в проходящем свете под микроскопом, поле зрения  $0.350 \times 0.265$  мм; в – каймы арсенатов РЗЭ, включая черновит-(Y), вокруг кристаллов ксенотима-(Y); г – вкрапленность и гнезда зерен черновита-(Y) в зональном флюорите на контакте с кварцем; д – агрегаты газпарита-(Ce) во флюорите; е – кайма газпарита-(Ce) вокруг зерен монацита-(Ce) с осцилляторной зональностью, в – е – снимки в отраженных электронах, полученные с помощью JXA-8200/ GEOL, ИГЕМ РАН. Ars – арсенаты РЗЭ, Cher-черновит-(Y), Fl – флюорит, Gasp – газпарит-(Ce), Ks – ксенотим-(Y), Mon – монацит-(Ce), Q – кварц.

та. Арсенаты РЗЭ образуют мелкие зерна изометричной, призматической или тонкоигольчатой формы размером 10–120 мкм. Кристаллы отличаются высоким рельефом, они бесцветные либо оранжево-коричневые с оттенками различной ин-

тенсивности (рис. 16). Арсенаты РЗЭ слагают тонкие каймы замещения вокруг зерен монацита-(Ce) и ксенотима-(Y), часто образуют тонкие прожилки и обособления с серицитом, кварцем, магнетитом, рутилом во флюорите и кварц-топазовых агрегатах.

## 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. 1в, 1г), слагает тонкие прожилки во флюорите и кварцево-сланцевой породе.

Под микроскопом в проходящем свете минерал наблюдался в виде бесцветных, светло-желтых до ярко-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. 1). 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), в нем присутствуют как легкие РЗЭ (La, Ce, Pr, Nd, Sm), так и тяжелые РЗЭ (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb). Содержание Eu, Lu, Tm оказалось ниже минимального

предела обнаружения. 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. %  $La_2^*O_3$ . Минерал содержит также Th ( $ThO_2$  – 1.96–8.34 мас. %). В минерале обнаружены F (до 2 мас. %) и P (<1 мас. %  $P_2O_5$ ), Fe, Ca, Mn и Si. Заметно изменяется содержание  $As_2O_3$  – от 32.36 до 41.35 мас. %.

Результаты РСМА хорошо пересчитываются на идеализированную формулу  $(Y, Ln)AsO_4$ , но сумма металлов в позициях А и В в формуле  $ABO_4$  больше 2 атомов, что является обычным (2.05–2.10 атома) для окислов этого типа [9]. Во всех анализах Y является преобладающим элементом, но его содержание менее 0.5 атомов на формулу (аф) позиции А. Следует отметить относительно высокое содержание легких РЗЭ – от 0.111–0.254 аф. В одном из анализов содержание Y, легких РЗЭ и легких лантаноидов практически эквивалентно, соответственно, 0.26, 0.254 и 0.272 аф.

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

- (1)  $(Y_{0.46}La_{0.003}Ce_{0.012}Nd_{0.017}Sm_{0.215}Dy_{0.099}Gd_{0.077}Er_{0.026}Yb_{0.006}Ho_{0.013}Tb_{0.019}Th_{0.015}Mn_{0.003}Ca_{0.005})_{\Sigma 0.970} \cdot ((As_{0.945}P_{0.052}Si_{0.031})_{\Sigma 1.05}(O_{3.941}F_{0.059})_{\Sigma 4.00})$
- (2)  $(Y_{0.487}La_{0.008}Ce_{0.004}Nd_{0.055}Sm_{0.044}Dy_{0.109}Gd_{0.122}Er_{0.025}Yb_{0.006}Ho_{0.015}Tb_{0.025}Th_{0.025}Ca_{0.076})_{\Sigma 1.001} \cdot (As_{0.93}P_{0.07}Si_{0.03})_{\Sigma 1.03}(O_{3.947}F_{0.053})_{\Sigma 4.00}$
- (3)  $(Y_{0.484}La_{0.02}Ce_{0.004}Nd_{0.052}Sm_{0.044}Dy_{0.109}Gd_{0.121}Er_{0.025}Yb_{0.006}Ho_{0.015}Tb_{0.025}Th_{0.025}Ca_{0.075})_{\Sigma 1.006} \cdot ((As_{0.94}P_{0.071}Si_{0.03})_{\Sigma 1.043}(O_{3.792}F_{0.208})_{\Sigma 4.00})$
- (4)  $(Y_{0.260}La_{0.02}Ce_{0.078}Nd_{0.116}Sm_{0.044}Dy_{0.046}Gd_{0.013}Er_{0.078}Yb_{0.049}Ho_{0.078}Tb_{0.008}Th_{0.082}Ca_{0.075})_{\Sigma 0.947} \cdot ((As_{0.91}P_{0.08}Si_{0.04})_{\Sigma 1.03}(O_{3.721}F_{0.279})_{\Sigma 4.00})$
- (5)  $(Ce_{0.44}Nd_{0.16}La_{0.26}Pr_{0.03}Y_{0.01}Sm_{0.02}Ca_{0.13})_{\Sigma 1.05}(As_{1.00}P_{0.01}Si_{0.02})_{\Sigma 1.03}(O_{3.95}F_{0.05})_{\Sigma 4.00}$
- (6)  $(Ce_{0.37}Nd_{0.28}La_{0.13}Pr_{0.03}Sm_{0.06}Y_{0.02}Th_{0.03}Ca_{0.12})_{\Sigma 1.04}((As_{0.94}P_{0.03}Si_{0.02})_{\Sigma 0.99}(O_{3.93}F_{0.07})_{\Sigma 4.00})$
- (7)  $(Ce_{0.426}Nd_{0.1}La_{0.243}Pr_{0.039}Y_{0.008}Sm_{0.002}Dy_{0.002}Gd_{0.032}Th_{0.044}Ca_{0.133}Fe_{0.038})_{\Sigma 1.067} \cdot (As_{0.98}P_{0.01}Si_{0.02})_{\Sigma 1.01}(O_{3.92}F_{0.08})_{\Sigma 4.00}$
- (8)  $(Ce_{0.422}Nd_{0.112}La_{0.249}Pr_{0.005}Y_{0.008}Sm_{0.011}Dy_{0.002}Gd_{0.033}Th_{0.019}Ca_{0.138}Fe_{0.0002})_{\Sigma 0.9992} \cdot (As_{0.98}P_{0.02}Si_{0.03})_{\Sigma 1.03}(O_{3.92}F_{0.08})_{\Sigma 4.00}$

## ГАСПАРИТ-(Ce)

Гаспарит-(Ce) обнаружен в рудах грейзеновых месторождений Верхнее и Обещающее в виде кайм замещения монацита-(Ce) (рис. 1д) и тонких прожилков и мелких агрегатов во флюорите и топаз-мусковит-кварцевом грейзене (рис. 1е). Это вторая находка этого минерала в России.

Впервые на территории нашей страны он был описан в минерализованной зоне разлома Озерный, республика Коми [10].

Под микроскопом в проходящем свете гаспарит-(Ce) имеет яркую красно-коричневую окраску, которая меняется в разных кристаллах (рис. 1б), проявляет характерный призматический габитус,

**Таблица 1.** Результаты РСМА черновита-(Y) и гаспарита-(Ce) из грейзенов месторождения Верхнее и их эмпирические формулы

Содержание окислов, мас. %	Черновит-(Y)				Гаспарит-(Ce)			
	1	2	3	4	5	6	7	8
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41.35	39.87	32.36	35.07	41.07	38.66	39.34	38.33
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.32	0.42	0.34	0.85	0.36	0.69	1.35	1.55
SiO <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.22	0.52	1.14	1.33	14.63	7.74	15.28	14.86
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.02	2.64	5.26	5.74	25.68	21.92	26.97	25.39
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.45	0.91	1.32	1.93	1.98	1.83	2.31
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.46	3.57	8.40	8.72	9.56	16.79	6.51	6.88
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.90	3.13	7.17	3.42	1.12	3.46	0.68	0.70
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27.04	22.16	12.85	13.09	0.40	0.84	0.33	0.45
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.14	8.22	7.64	3.82	>0.1	>0.1	0.15	0.15
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.96	8.39	11.70	5.63	>0.1	>0.1	2.24	2.21
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.49	2.12	1.81	1.11	>0.1	>0.1	0.01	0.15
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.62	0.47	0.32	0.44	>0.1	>0.1	0.00	0.01
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.26	1.06	0.84	0.66	>0.1	>0.1	0.00	0.11
Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.73	1.65	1.62	0.70	>0.1	>0.1	0.00	0.05
ThO <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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.

очень высокий рельеф, отличается металлоидным блеском и слабо анизотропный.

Результаты РСМА гаспарита-(Ce) выявили значительные изменения в его химическом составе

(табл. 1). В гаспарите-(Ce) присутствуют три главных металла (La, Ce, Nd) из группы лантаноидов. Их содержание значительно изменяется (мас. %): Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 21.92 до 26.97, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 7.74 до

15.28,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  6.51 до 16.79. Лантаноиды Pr, Sm и Gd содержатся в количествах менее 2–3 мас. % ( $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ). Концентрация других лантаноидов меньше 1 мас. %  $\text{La}_2^*\text{O}_3$  или ниже минимального предела обнаружения, Y содержится в виде примеси ( $\text{Y}_2\text{O}_3 < 0.8$  мас. %). В минерале обнаружены Th (~3 мас. %  $\text{ThO}_2$ ), Ca (~3 мас. % CaO), F (до 1.5 мас. %). Содержание  $\text{As}_2\text{O}_3$  изменяется от 38.33 до 41.07. Выявлено присутствие  $\text{P}_2\text{O}_5$  (до 1.5 мас. %) и  $\text{SiO}_2$  (до 1.5 мас. %). Результаты РСМА хорошо пересчитываются на идеализированную формулу  $\text{Ce}(\text{La}^*)\text{AsO}_4$ .

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

### ОБСУЖДЕНИЕ

Черновит-(Y) и гаспарит-Ce из Sn–W-грейзенов месторождений Карадубского рудного поля существенно отличается по химическому составу от этих же минералов, ранее описанных в других местах.

Черновит-(Y) отличается тем, что в нем выявлено минимальное содержание Y – всего 0.47 до 0.26 аф, тогда как в других месторождениях черновит-(Y) содержит от 0.47 до 1.04 аф [3, 11], как правило, выше 0.5 аф. Столь низкое содержание Y (0.392 аф) было выявлено в Nb-содержащем черновите-(Y) из гранитов Циннвальда [3]. Его отличают относительно повышенные содержания легких РЗЭ – 0.111 – 0.254 аф. Более высокие (0.293 аф) обнаружены в Nb-содержащем черновите-(Y) [12]. В большинстве же образцов легкие РЗЭ не были обнаружены или их содержание было ниже 0.2 аф [3, 9, 11, 13–15]. Нами не обсуждаются результаты анализов черновита-(Y) [10], поскольку они неудовлетворительно пересчитываются на формулу  $\text{ABO}_4$ , так как сумма атомов в позициях А и В значительно превышает 2. Лишь в одном анализе черновита-(Y) было установлено более высокое содержание легких РЗЭ – 0.41 аф [11]. В изученных образцах в черновите-(Y) выявлены максимальные концентрации Sm – до 0.215 аф, Gd – до 0.121 аф и Dy – до 0.11 аф. Ранее Ce (до 0.02) в этом минерале был установлен только в образце из Тисовец-Рейково [12]. В изученном образце выявлен P, но его содержания (0.1 атом) значительно ниже, чем в черновите-(Y) из других мест [3, 9, 11, 12, 14, 15]. В изученном черновите-(Y) присутствует фтор, ранее обнаруженный в минерале из онгонитов на Дальнем Востоке, Россия [15].

Гаспарит-(Ce) обладает самым высоким содержанием Nd (0.28 аф) в этом минерале. Более высокое содержание Nd (0.6 аф) выявлено только

в гаспарите из Mn–Fe-месторождений долины Корсаглия, Италия (Corsaglia valley) [13], который может рассматриваться как возможный новый минерал гаспарит-(Nd). В изученном гаспарите-(Ce) более низкие содержания Pr (0.005 – 0.4 аф), тогда как в других находках количество этого металла, как правило, выше 0.02 аф, достигая 0.181 аф [13]. Различие касается также изоморфных металлов: в нем практически отсутствуют P и V, значительные концентрации которых выявлены в минерале из других мест [13]. Ранее описанный гаспарит-(Ce) в России [10] уступает гаспариту-(Ce) Карадубского рудного поля более низким суммарным содержанием РЗЭ и особенно  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  и  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Изученный гаспарит-(Ce) является уникальным благодаря высоким суммарному содержанию РЗЭ и концентрации  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  и  $\text{La}_2\text{O}_3$  в нем. Содержание  $\text{La}_2\text{O}_3$  в нем ниже, чем установлено в минерале из ряда мест [5, 12, 13].

Черновит-(Y) и гаспарит-(Ce) – крайне редкие минералы. Еще реже они обнаруживаются в рудах месторождений. Это первая находка арсенатов РЗЭ черновита-(Y) и гаспарита-(Ce) в Sn–W-грейзеновых месторождениях. Они уже встречались в кислых и щелочных магматических породах. Прежде черновит-(Y), реже гаспарит-(Ce), были обнаружены в гидротермально-измененных риолитовых кварцевых порфирах [6], в Au–Pd–РЗЭ-минерализованных зонах в риолитах и кристаллических сланцах [10, 11], риолитах [9], субвулканических гранитах А-типа [12], метасоматических преобразованиях в Li–F-гранитах [15], онгонитах и связанных с ними циннвальдит-топаз-кварцевых грейзенах [15], Li–Sn-гранитах [3], щелочных гранитах [11]. Нередко арсенаты РЗЭ образовывались в Mn–Fe-месторождениях [4, 5, 13].

Черновит-(Y) и гаспарит-(Ce) отложились в результате преобразования аксессуарных минералов монацита и ксенотима из кислых пород при постмагматических процессах, наложенных на кислые магматические породы: монацит-(Ce) и ксенотим-(Y) замещались соответственно гаспаритом-(Ce) и черновитом-(Y) [3, 12]. Черновит-(Y) и гаспарит-(Ce) в грейзеновых месторождениях Карадубского рудного поля также образовались при замещении ранних монацита и ксенотима, о чем свидетельствуют их реакционные каемки вокруг зерен и агрегатов этих минералов. Замещение первичных минералов РЗЭ могло привести к высвобождению этих элементов и отложению их в виде арсенатов в трещинках из растворов, содержащих  $\text{As}^{+5}$  в сильно окислительных условиях. Возможно, минералы образовывались в сходных физико-химических условиях, но различаются РЗЭ, содержащимися в них: гаспарит-(Ce) обогащен легкими РЗЭ, тогда как черновит-(Y) – тяжелыми РЗЭ. Следовательно, изоморф-

ные замещения в структуре арсенатов РЗЭ скорее всего контролируются особенностями фракционирования РЗЭ в системе минерал–флюид, чем соотношением РЗЭ в минералообразующем флюиде, и поведением РЗЭ в реакциях растворения монацита-(Ce) и ксенотима-(Y) и отложения гапарита-(Ce) и черновита-(Y).

В Карадубском рудном поле Хингано-Олонойском районе Дальнего Востока выявлен особый тип минерализации в Sn–W-грейзенах с высоким содержанием лантаноидов, в которых установлены редкие арсенаты, фтор-карбонаты и фториды РЗЭ: гапарит-(Ce), черновит-(Y), флюоцерит-(Ce) и баствезит-(Ce), образовавшиеся в процессе реакционного замещения ксенотима-(Y) и монацита-(Ce) под воздействием флюидов. Арсенаты РЗЭ могли отлагаться в сильно окислительных условиях из флюидов, в которых мышьяк присутствовал в виде  $As^{5+}$ . Химический состав арсенатов РЗЭ гапарита-(Ce) и черновита-(Y) существенно отличается от такового минералов из других мест, что значительно расширяет существующие представления об изоморфизме РЗЭ в них.

#### ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

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”.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Armbruster T., Buhler C., Graeser S., Stalder H.A., Anthauer G.* Cervadonite-(Ce), a New Alpine Fissure Mineral // *Schweizerische Min. und Pet. Mitteilungen*. 1988. V. 68. P. 125–132.
2. *Brahim A., Mongi F.M., Amor H.* Cerium Arsenate,  $CeAsO_4$  // *Acta Cryst.* 2002. E58. P. 98–99.
3. *Förster H.-J., Ondrejka M., Uher P.* Mineralogical Responses to Subsolvus Alteration of Granitic Rocks by Oxidizing As-bearing Fluids: REE Arsenates and As-rich Silicates from the Zinnwald Granite, Eastern Erzgebirge, Germany // *Canadian Mineralogist*. 2011. V. 49. P. 913–930.
4. *Graeser S., Swander 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.
5. *Vereshchagin O.S., Britvin N., Perova E.N., Brusnitsyn A.I., Polekhovskiy Y.S., Shilovskikh V.V., Bocharov V.N., Burgt Ate van der, Cuchet S., Meisser N.* Gasparite-(La),  $La(AsO_4)$ , a New Mineral from Mn Ores of the Ushkayn-III Deposit, Central Kazakhstan, and Metamorphic Rocks of the Wann Glacier, Switzerland // *American Mineralogist*. 2019. V. 104. P. 1469–1480.
6. *Голдин Б.А., Юшкин Н.П., Фишман М.В.* Новый иттриевый минерал – черновит // *Записки ВМО*. 1967. II серия. Ч. 96. Вып. 6. С. 699–704.
7. *Гоневчук В.Г., Семеняк Б.И., Коростелев П.Г.* Хингано-Охотский металлогенический пояс в концепции террейнов // *Рудные месторождения континентальных окраин*. Выпуск 1. Владивосток: Дальнаука. 2000. С. 35–54.
8. *Коростелев П.Г., Семеняк Б.И., Демашов С.Б., Кокорин А.М., Кокорина Д.К., Недашковский А.П., Синяков Е.Я.* Некоторые особенности вещественного состава руд месторождений Хингано-Олонойского района // *Рудные месторождения континентальных окраин*. Выпуск 1. Владивосток: Дальнаука, 2000 С. 202–225.
9. *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 // *Can. Miner.* 2009. V. 47. P. 1375–1398.
10. *Moralev G.V., Borisov A.V., Surenkov S.V., Nagaaeva 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 // *Geochemistry Inter.* 2005. V. 43. № 11. P. 1078–1097.
11. *Силаев В.И., Филиппов В.Н., Хазов А.Ф., Макеев А.Б., Юхтанов П.П.* Система черновита: новый взгляд через полвека после открытия минерала // *Известия Коми НЦ УрО. Серия “Науки о Земле”*. 2020. № 1 (41). С. 69–79.
12. *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) $XO_4$  System ( $X = P, As, Si, Nb, S$ ) // *Lithos*. 2007. V. 95. P. 116–129.
13. *Cabella R., Lucchetti G., Marescotti P.* Occurrence of REE-arsenates from Fe-Mn Deposit, Ligurian Briançonnais Domain, Maritime Alps, Italy // *Can. Miner.* 1999. V. 37. P. 961–972.
14. *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 Journal of Mineralogy*. 2010. 22. P. 613–621.
15. *Алексеев В.И., Марин Ю.Б.* Черновит-(Y) и другие мышьяковистые минералы в редкометалльных гранитах и грейзенах Дальнего Востока // *Записки РМО*. № 6. 2012. С. 118–125.



## RARE ARSENATES OF REE AND Y AT THE ORES OF THE GREISEN DEPOSIT VERKHNEE WITHIN THE KHINGAN-OLONO DISTRICT (PRIMORYE, RUSSIA)

**N. V. Gorelikova<sup>a,#</sup>, P. G. Korostelev<sup>b</sup>, B. I. Semenayk<sup>b</sup>, V. G. Gonevchuk<sup>b</sup>, V. I. Taskaev<sup>a</sup>,  
V. A. Rassulov<sup>c</sup>, and Academician of the RAS N. S. Bortnikov<sup>a,d,##</sup>**

<sup>a</sup> *Institute of Ore deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry Russian Academy of Sciences,  
Moscow, Russian Federation*

<sup>b</sup> *Far East Geological Institute of the Far East Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russian Federation*

<sup>c</sup> *All-Russian Scientific-Research Institute of Mineral Resources, Moscow, Russian Federation*

<sup>d</sup> *Karpinskiy All-Russian Scientific-Research Geological Institute, St.-Peterburg, Russian Federation*

<sup>#</sup> *E-mail: ngor@igem.ru*

<sup>##</sup> *E-mail: bns@igem.ru*

Rare arsenates of rare earths chernovite-(Y) and gasparite-(Ce) associated with topaz, fluorite, fluocerite and bastnesite, are revealed at the rare-metal ores of Sn-W deposits from the Karadub ore region. They replace early xenotime-(Y) and monazite-(Ce). Chernovite-(Y) and gasparite-(Ce) differ on chemical composition from such minerals reported at the other occurrences earlier. Chernovite-(Y) is characterized by a low (minimal) content of Y – only 0.47 up to 0.26 apfu. Gasparite-(Ce) has a high content of Nd – 0.28 apfu. Arsenates form during the replacement of xenotime-(Y), monazite-(Ce) and REE-bearing fluorite at the oxidizing conditions.

*Keywords:* Karadub region, Verkhnee deposit, greisens, fluorite, rare earths, yttrium, arsenates of rare earths, arsenic, gasparite-Ce, chernovite-Y, fluocerite, bastnesite