УДК 549.6 (553.411)

## ЧЕРВАНДОНИТ-(СЕ) В РУДАХ БЕРЕЗИТОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ – ВТОРАЯ НАХОДКА В МИРЕ

А.С. Вах, О.В. Авченко, А.А. Карабцов

Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, пр. 100 лет Владивостоку 159, г. Владивосток, 690022, e-mail: vakh@fegi.ru

Поступила в редакцию 10 августа 2009 г.

Охарактеризована предположительно вторая в мире находка редкого арсеносиликата червандонита-(Ce), который был установлен в рудоносных метасоматических породах Березитового золото-полиметаллического месторождения Верхнего Приамурья Дальнего Востока России. Червандонит-(Ce) находится в ассоциации с кварцем, биотитом, мусковитом, ортоклазом, альмандин-спессартиновым гранатом, турмалином, основным плагиоклазом и сульфидами. Представлен оптически однородными и неоднородными агрегатами, с размерами выделений от 10 мкм до 0.1–0.3 мм. Средний химический состав однородных агрегатов червандонита-(Ce) по данным микрозондового анализа (мас. %): Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 13.00, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 5.70, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 5.20, Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1.41, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0.77, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0.77, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0.23, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0.54, Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0.31, ThO<sub>2</sub> – 1.12, UO<sub>2</sub> – 0.30, TiO<sub>2</sub> – 12.86, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 9.24, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 8.93, FeO – 2.68, CaO – 0.14, SiO<sub>2</sub> – 19.98, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 16.19. Сопоставление червандонита-(Ce) Березитового месторождения и аналогичного минерала из альпийских жил слюдистых гнейсов г. Пиццо-Червандоне Центральных Альп выявило, что изученный минерал Березитового месторождения по особенностям состава может быть отнесен к новой глиноземистой разновидности червандонита-(Ce), для которой характерен упорядоченный стехиометрический состав, отвечающий более простой теоретической формуле (Ce,Nd,La)(Fe<sup>3+</sup>,Fe<sup>2+</sup>,Ti<sup>4+</sup>,Al)<sub>3</sub>(Si<sub>2</sub>As<sup>3+</sup>)<sub>3</sub>O<sub>12</sub>.

#### Ключевые слова: червандонит-(Се), арсеносиликат, редкоземельные элементы, Березитовое золото-полиметаллическое месторождение, Верхнее Приамурье, Дальний Восток России.

#### введение

Червандонит-(Се) – минерал с первоначально предложенной формулой

(Ce,Nd,La)(Fe<sup>3+</sup>,Fe<sup>2+</sup>,Ti<sup>4+</sup>,Al)<sub>3</sub> SiAs(Si,As<sup>5+</sup>)O<sub>13</sub> [5], относится к категории весьма редких арсеносиликатов, для которого характерно изоморфное замещение в его структуре кремния мышьяком. В литературе описано единственное место его находки – окрестности г. Пиццо-Червандоне (Pizzo-Cervandone), находящейся на итальянско-швейцарской границе в Центральных Альпах [5]. Данная местность хорошо известна европейским специалистам в области минералогии, поскольку здесь во второй половине XX века был выявлен ряд новых или весьма редких минералов, содержащих в своем составе высокие содержания мышьяка:

кафарсит - Ca<sub>8</sub>(Ti,Fe,Mn)<sub>6.7</sub>(As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>12</sub>·4H<sub>2</sub>O и

асбекасит – Ca<sub>8</sub>(Ti,Sn)Be<sub>2</sub>(As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>3</sub>[SiO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[6], гаспарит-(Ce) – (Ce,REE)AsO<sub>4</sub>[8], черновит-(Y) – YAsO<sub>4</sub>[7] и ряд других.

Новый минерал червандонит-(Ce), с максимальными размерами выделений до 4 мм в диаметре, был выявлен в виде единичных находок в альпийских жилах [5], залегающих в массиве двуслюдяных гнейсов, в ассоциации с кварцем, альбитом, мусковитом, рутилом, анатазом, хлоритом, турмалином, сенаитом [Pb(Ti,Fe,Mn)<sub>21</sub>O<sub>38</sub>], гематитом, магнетитом, черновитом, синхизитом [Ca(Ce,La)F(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Минерал назван по месту находки и утвержден в 1988 г. КНМ ММА.

Детальные кристаллографические исследования тех же альпийских образцов червандонита-(Се), проведенные в последние годы [10], подтвердили наличие у данного минерала сложной тригональной суперструктуры. При этом было доказано, что в составе червандонита-(Се) мышьяк находится не в пятива-



**Рис. 1.** Схематический геологический план строения рудоносной метасоматической зоны Березитового месторождения.

1 – порфировидные граниты и гранодиориты раннепротерозойского возраста; 2–5 – основные типы рудовмещающих метасоматических пород: 2 – гранат-мусковит-биотит-ортоклаз-анортит-кварцевые с пиритовой минерализацией, 3 – турмалин-гранат-ортоклаз-мусковит-кварцевые с преимущественно пиритовой минерализацией, 4 – турмалин-гранат-мусковит-кварцевые с золото-полиметаллической минерализацией, 5 – турмалин-гранат-кварц-мусковитовые с золото-полиметаллической минерализацией, 5 – турмалин-гранат-кварц-мусковитовые с золото-полиметаллической минерализацией, 6 – ксенолиты метасоматически изменных гранодиоритов; 7 – дайки метапорфиритов гранат-мусковит-биотит-кварц-плагиоклазового состава; 8 – дайки спессартитов и диоритовых порфиритов; 9 – основные тектонические нарушения; 10 – подземные горные выработки. На врезке звездочкой показано географическое положение Березитового золото-полиметаллического месторождения.

лентной форме, как предполагалось ранее [5], а в трехвалентной. В соответствии с этим ранее предложенная первоначальная химическая формула червандонита-(Се) была пересмотрена и предложена новая

(Ce,Nd,La)(Fe<sup>3+</sup>,Fe<sup>2+</sup>,Ti<sup>4+</sup>,Al)<sub>3</sub>O<sub>2</sub>(Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>1-X+Y</sub> (AsO<sub>3</sub>)<sub>1+X-Y</sub> (OH)<sub>3X-3Y</sub>, где X=0.47, а Y=0.31 [5].

#### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Червандонит-(Се) был обнаружен авторами статьи при изучении рудно-метасоматических пород Березитового золото-полиметаллического месторождения Верхнего Приамурья Дальнего Востока России. Диагностика минерала проведена методами оптической микроскопии, а также определением его химического состава на микроанализаторе JXA8100, оснащенном тремя волновыми спектрометрами, производство фирмы JEOL (Япония), доукомплектованном энергодисперсионным спектрометром INCAх – sight (OXFORD Instruments, UK). Условия съемки стандартные. Ускоряющее напряжение – 20 kV. Кристаллы-анализаторы – LiF, PET, TAP, LDE2. Стандарты – чистые элементы, соединения или минералы, поставляемые фирмой Micro-Analysis Consultants Ltd (Oxford, UK). Диапазоны анализируемых элементов в минералах – от В до U. Полученные в процессе исследований новые данные об оптических свойствах и химическом составе изучаемого минерала позволяют считать, что в настоящей публикации приведено описание первой достоверной находки червандонита-(Ce) на территории России и, вероятнее всего, – второй находки в мире.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Березитовое золото-полиметаллическое месторождение расположено на северо-западе Амурской области, в бассейне нижнего течения р. Хайкта, крупного правого притока р. Большой Ольдой (рис. 1). Оно выявлено в 1932 г., в настоящее время отрабатывается золотодобывающим предприятием ООО "Березитовый рудник". Месторождение локализовано в активизированных структурах юго-восточной части Северо-Азиатского кратона, в зоне сочленения его с образованиями северного обрамления Тукурингра-Джагдинского террейна Монголо-Охотского орогенного пояса [1]. Месторождение представлено крупной минерализованной субмерилиональной зоной, локализованной в массиве раннепротерозойских порфировидных гранодиоритов, сложенной преимущественно кварц-мусковитовыми породами с вкрапленностью альмандин-спессартинового граната и турмалина. Метасоматиты повсеместно содержат в себе в виде сложных прожилков и гнезд золотосодержащую полиметаллическую минерализацию. Основные минералы руд – сфалерит, галенит, пирит, пирротин, магнетит. Руды не имеют ярко выраженной мышьяковистой специализации. Концентрации As в среднем составляют 0.0n %, и только в редких случаях достигают 0.2-0.3 %.

Зона метасоматитов рассекается редкими дайками, среди которых выделяются преобразованные разновидности – метапорфириты – и неизмененные – спессартиты и диоритовые порфириты. Более подробно геологическая характеристика месторождения рассмотрена в ряде публикаций [2, 3, 4].

Червандонит-(Се) достоверно установлен в двух образцах руд месторождения, которые различаются между собой по геологической позиции и минеральному составу. Наиболее характерные и относительно крупные агрегаты этого минерала выявлены в составе темно-серых мелкозернистых метасоматитов (образец 8 в табл.) северной части рудной зоны, находящихся на контакте зоны с вмещающими гранодиоритами (рис. 1). Метасоматиты состоят из кварца, биотита, мусковита, ортоклаза, альмандин-спессартинового граната и основного плагиоклаза, вплоть до чистого анортита. В незначительных количествах отмечаются турмалин, хлорит, магнетит, ильменит, циркон, ортит, апатит. Рудная минерализация представлена преимущественно пиритом, реже пирротином.

В виде единичных мелких агрегатов червандонит-(Се) выявлен и в дайке метапорфиритов центральной части рудной зоны (образец 1356). Эти породы образуют здесь сложную сеть маломощных тел субширотного простирания (рис. 1). Они представляют собой породу темно-серого цвета с мелкозернистой структурой, в которой видны многочисленные идиоморфные порфиробласты альмандин-спессартинового граната размером до 2–4 мм. Основная масса породы состоит из кварца, биотита и основного плагиоклаза, с мелкой рассеянной вкрапленностью магнетита и ильменита. Рудные минералы представлены преимущественно пиритом и пирротином, редко отмечается арсенопирит (часто с содержаниями Ni и Со до 2 %), единичные мелкие агрегаты галенита (часто в виде включений в магнетите), шеелита и герсдорфита.

Червандонит-(Се) встречается в породах в виде единичных кристаллов либо их сростков. Зерна имеют характерную удлиненно-пластинчатую, шестоватую, игольчатую или лучистую форму, что позволяет легко диагностировать его в прозрачных и полированных шлифах. Иногда он образует своеобразные розетковидные агрегаты. Размер кристаллов – от 10 мкм до 0.1–0.3 мм (рис. 2). Цвет – темно-серый, черный. В прозрачных шлифах имеет буро-желто-коричневый цвет. В полированных шлифах - светло-серый, с низкой отражательной способностью, близкой к таковой у шеелита. Изотропен. В образцах отмечается наличие двух разновидностей червандонита-(Се): оптически однородные – гомогенные – и неоднородные, – представленные пятнисто-зональными агрегатами. Последние встречаются значительно чаще в изученных образцах. Они представлены преимущественно двумя фазами: светлой и серой, с еще более низким коэффициентом отражения. Двухфазные агрегаты отчетливо диагностируются в полированных шлифах в оптическом микроскопе без иммерсии (рис. 3). При этом серая фаза обычно располагается в центральной части лучистых кристаллов червандонита-(Се). В составе этой фазы в значительных количествах отмечается наличие гидроксильной группы, что подтверждается результатами полученных анализов состава, а также образованием "кратеров" на поверхности минерала в процессе производства микрозондовых измерений. Аналогичные неоднородные оптические свойства (при использовании иммерсии) были описаны в литературе и для образца альпийского червандонита-(Се) [5]. В данной статье приводятся результаты изучения особенностей химического состава только гомогенных агрегатов данного минерала.

Химический состав оптически однородных агрегатов червандонита-(Се) Березитового месторождения приведен в таблице. Помимо основных компонентов в составе червандонита-(Се) месторождения были выявлены в незначительных концентрациях дополнительные элементы редкоземельной группы (Pr, Sm, Eu, Gd, Dy), которые ранее не определялись в составе альпийского червандонита-(Се). Состав червандонита-(Се) в двух изученных образцах месторождения довольно выдержан и характеризуется незначительными колебаниями основных компонентов. Распределение компонентов в пределах одного зерна минерала гомогенное (рис. 4). В виде единичных включений в составе червандонита-(Се) отмечается



**Рис. 2.** Форма выделений агрегатов червандонита-(Се) в гранат-мусковит-биотит-ортоклаз-анортит-кварцевых метасоматитах Березитового месторождения.

Образец 8. Изображение в отраженных электронах.

наличие мелких округлых выделений галенита размерами до 2–3 мкм. Червандониты-(Се) из "краевых" метасоматитов и дайки метапорфиритов месторождения имеют очень близкий состав (табл.) и существенно не различаются между собой по содержаниям основных компонентов.

Сравнение состава червандонита-(Се) из альпийских жил г. Пиццо-Червандоне и рудных образований Березитового месторождения, приведенное в таблице, показало, что выявленный нами минерал имеет ряд специфических типоморфных особенностей, которые определяются содержаниями в нем церия, железа, алюминия, кремния и мышьяка. Несомненно, главной отличительной чертой химического состава червандонита-(Се) рассматриваемого месторождения, по сравнению с аналогичным минералом из Центральных Альп, является низкое содержание в них FeO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, высокое – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 5а). В связи с этим выявленный нами минерал может быть отнесен к глиноземистой разновидности червандонита-(Се). Полученные результаты свидетельствуют о наличии изоморфных замещений в составе данного минерала по схеме  $Al^{3+} \leftrightarrow Fe^{3+}$  в позиции В структурной формулы минерала.

Другая особенность изученного червандонита-(Се) определяется более низкими содержаниями в его составе мышьяка и, соответственно, более высокими – кремния. На диаграмме соотношений содержаний SiO<sub>2</sub>-As<sub>2</sub>O<sub>2</sub> отчетливо видно, что для червандонита-(Се) из альпийских жил характерны весьма значительные вариации содержаний мышьяка, где отчетливо устанавливается отрицательная корреляционная связь между содержаниями SiO<sub>2</sub> и As<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (рис. 5б). Отношение As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> к SiO<sub>2</sub> в образцах альпийского червандонита-(Се) больше 1.0 и колеблется в весьма широких пределах - от 1.00 до 1.86. Для состава червандонита-(Се) месторождения этот показатель значительно меньше 1, при весьма узком диапазоне колебаний - от 0.74 до 0.84. Таким образом, соотношение содержаний SiO<sub>2</sub>-As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является важным показателем, отражающим существенные различия в составе сравниваемых минералов.

Для червандонита-(Се) Березитового месторождения, сравнительно с альпийским, характерно также наличие в его составе более высоких кон-

ş					Березі	HTOBOE M	есторож,	дение, Р	виро					г. Ши	ццо-Червз Швей	индоне, ИТ цария	-випа
Компонент						Homep of	разца						e C	H	мер обра	зца	ع
			8						135(	2				3953	4880	30802	ch.
-	7	ς	4	5	9	7	8	6	10	11	12	13	14	15	16	17	18
$Ce_2O_3$	13.51	14.08	13.48	13.57	13.50	14.09	12.24	11.82	12.84	12.25	11.81	12.77	13.00	10.60	11.63	9.94	11.10
$La_2O_3$	6.47	6.76	6.26	6.08	6.40	7.06	5.15	4.47	4.89	5.05	4.87	4.98	5.70	6.09	5.55	4.25	5.13
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.30	4.36	4.01	5.07	5.07	4.55	5.91	5.80	5.02	6.23	5.84	6.19	5.20	5.30	6.01	4.85	5.66
$Pr_2O_3$	1.31	1.32	1.31	1.50	1.63	0.94	1.21	1.81	1.37	1.04	1.33	2.12	1.41	н.д.	Н.Д.	н.д.	н.д.
$Y_2O_3$	0.20	0.65	0.63	0.12	0.00	0.20	1.13	1.68	1.20	1.37	0.51	1.55	0.77	1.05	0.86	0.00	0.58
$Sm_2O_3$	0.37	0.95	0.51	1.26	1.13	0.26	0.84	0.87	0.70	0.68	1.26	0.44	0.77	Н.Д.	Н.Д.	Н.Д.	н.д.
$Eu_2O_3$	0.41	0.88	0.36	0.80	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.21	0.23	Н.Д.	Н.Д.	Н.Д.	н.д.
$Gd_2O_3$	0.70	1.12	0.00	0.40	0.00	0.00	0.64	0.64	0.60	0.78	0.89	0.74	0.54	н.д.	Н.Д.	н.д.	н.д.
$Dy_2O_3$	0.00	0.35	0.00	0.00	0.00	0.18	0.16	1.46	0.57	0.69	0.12	0.20	0.31	Н.Д.	Н.Д.	Н.Д.	Н.Д.
ThO <sub>2</sub>	1.95	1.77	1.80	1.28	0.69	1.64	1.02	0.84	0.67	0.56	0.22	0.96	1.12	2.13	1.92	2.19	2.27
U02	0.07	0.06	0.58	0.25	0.82	0.26	0.17	0.51	0.77	0.06	0.09	0.00	0.30	1.45	0.33	0.00	0.66
TiO <sub>2</sub>	12.72	12.77	13.14	12.57	12.99	13.08	12.89	12.43	13.10	13.10	12.83	12.71	12.86	10.83	11.42	12.52	11.71
$AI_2O_3$	9.13	8.90	8.49	9.33	9.15	9.20	9.43	9.52	9.55	9.51	9.03	9.65	9.24	3.74	2.95	3.15	3.03
$\mathrm{Fe_2O_3}^*$	8.67	9.02	8.83	9.22	9.04	8.56	8.76	9.24	9.43	9.08	8.87	8.47	8.93	15.32	15.53	16.12	15.62
FeO*	2.60	2.70	2.65	2.77	2.71	2.57	2.63	2.77	2.83	2.73	2.66	2.54	2.68	4.60	4.67	4.83	4.69
CaO	0.00	0.00	0.26	0.00	0.00	0.20	0.19	0.23	0.19	0.11	0.21	0.29	0.14	0.19	0.25	0.18	0.21
SiO <sub>2</sub>	19.92	19.00	19.76	19.31	19.31	19.43	20.45	20.44	20.11	20.35	22.03	19.67	19.98	16.76	15.17	15.22	14.60
$AS_2O_3^{**}$	16.37	14.81	16.26	16.2	16.56	15.69	16.74	16.54	16.44	15.89	16.28	16.50	16.19	19.59	20.81	20.09	20.61
Сумма	98.70	99.50	98.34	99.73	99.05	97.91	99.56	101.07	100.28	99.48	98.85	96.99	99.37	97.65	97.1	93.34	95.87
		Формул	Ibhble K0.	ипиффе	енты ми	нерала,	рассчита	анные н	а 6.84 ка	ТИОНОВ	при нал	ичии в	составе 1	1.36 анио	на)		
Ce <sup>3+</sup>	0.49	0.51	0.49	0.49	0.49	0.51	0.43	0.41	0.45	0.43	0.42	0.45	0.46	0.40	0.45	0.39	0.43
$La^{3+}$	0.24	0.25	0.23	0.22	0.23	0.26	0.18	0.16	0.17	0.18	0.17	0.18	0.21	0.23	0.21	0.17	0.20
Nd <sup>3+</sup>	0.15	0.16	0.14	0.18	0.18	0.16	0.20	0.20	0.17	0.21	0.20	0.21	0.18	0.20	0.23	0.18	0.21
$\mathbf{Pr}^{3+}$	0.05	0.05	0.05	0.05	0.06	0.03	0.04	0.06	0.05	0.04	0.05	0.07	0.05				0.00
$\mathbf{Y}^{3^+}$	0.01	0.03	0.03	0.01	0.00	0.01	0.06	0.09	0.06	0.07	0.03	0.08	0.04	0.06	0.05	0.00	0.03
$Sm^{3+}$	0.01	0.03	0.02	0.04	0.04	0.01	0.03	0.03	0.02	0.02	0.04	0.01	0.03				0.00
Eu <sup>3+</sup>	0.01	0.03	0.01	0.03	0.00	0.00	00.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01			ı	0.00
$\mathbf{Gd}^{+}$	0.02	0.04	0.00	0.01	0.00	0.00	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02			ı	0.00
$\mathbf{D}\mathbf{y}^{3+}$	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.05	0.02	0.02	0.00	0.01	0.01	ı		ı	0.00
$Th^{4+}$	0.04	0.04	0.04	0.03	0.02	0.04	0.02	0.02	0.01	0.01	0.00	0.02	0.02	0.05	0.05	0.05	0.05
$\mathbf{U}^{4+}$	0.00	0.00	0.01	0.01	0.02	0.01	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.03	0.01	0.00	0.02
Σ(REE,Th,U)	1.03	1.15	1.02	1.06	1.03	1.03	1.00	1.04	1.00	1.02	0.94	1.07	1.03	0.97	0.99	0.79	0.95
$\mathbf{Ti}^{4+}$	0.94	0.96	0.98	0.93	0.96	0.98	0.94	0.89	0.95	0.95	0.93	0.93	0.94	0.84	0.90	1.00	0.94
$\mathbf{Al}^{3+}$	1.06	1.04	0.99	1.08	1.06	1.08	1.07	1.07	1.08	1.08	1.02	1.10	1.06	0.46	0.37	0.39	0.38
Fe <sup>3+</sup>	0.64	0.68	0.66	0.68	0.67	0.64	0.64	0.67	0.68	0.66	0.64	0.62	0.66	1.19	1.23	1.29	1.25
Fe <sup>2+</sup>	0.21	0.22	0.22	0.23	0.22	0.21	0.21	0.22	0.23	0.22	0.21	0.21	0.22	0.40	0.41	0.43	0.42
$Ca^{2+}$	0.00	00.00	0.03	0.00	00.00	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0 02	0 03	0.01	0.02	0.03	0.02	0.02

18

Вах, Авченко, Карабцов

1	2	3	4	5	9	7	8	6	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Σ(Fe,Ti,Al,Ca)	2.86	2.90	2.88	2.92	2.92	2.93	2.88	2.88	2.95	2.93	2.83	2.89	2.90	2.91	2.93	3.13	3.01
Si <sup>4+</sup>	1.97	1.89	1.96	1.90	1.90	1.93	1.98	1.96	1.93	1.97	2.12	1.91	1.95	1.73	1.59	1.62	1.55
${f AS}^{3+}$	0.98	0.90	0.98	0.97	0.99	0.95	0.98	0.96	0.96	0.93	0.95	0.97	0.96	1.23	1.33	1.30	1.33
$\Sigma(Si,As)$	2.95	2.79	2.94	2.86	2.89	2.88	2.96	2.92	2.89	2.90	3.07	2.88	2.91	2.96	2.92	2.91	2.88
<b>Х</b> анионов	11.63	11.59	11.63	11.58	11.60	11.62	11.61	11.58	11.59	11.61	11.67	11.57	11.61	11.38	11.31	11.37	11.32
					$\Phi_0$	IHAILYMO	ые коэфо	рициент	ты мине	рала, рас	ссчитан	ные на 7	катионон				
$Ce^{3+}$	0.50	0.53	0.50	0.50	0.50	0.52	0.44	0.42	0.46	0.44	0.43	0.46	0.48	0.41	0.46	0.40	0.44
$La^{3+}$	0.24	0.25	0.23	0.23	0.24	0.26	0.19	0.16	0.18	0.18	0.18	0.18	0.21	0.24	0.22	0.17	0.21
$Nd^{3+}$	0.16	0.16	0.15	0.18	0.18	0.17	0.21	0.20	0.18	0.22	0.21	0.22	0.19	0.20	0.23	0.19	0.22
$\Pr^{3+}$	0.05	0.05	0.05	0.05	0.06	0.03	0.04	0.06	0.05	0.04	0.05	0.08	0.05				ı
$Y^{3+}$	0.01	0.04	0.03	0.01	0.00	0.01	0.06	0.09	0.06	0.07	0.03	0.08	0.04	0.05	0.05	0.00	0.03
$\mathrm{Sm}^{3+}$	0.01	0.03	0.02	0.04	0.04	0.01	0.03	0.03	0.02	0.02	0.04	0.02	0.03				ı
Eu <sup>3+</sup>	0.01	0.03	0.01	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01				ı
$Gd^{3+}$	0.02	0.04	0.00	0.01	0.00	0.00	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03	0.02	0.02			•	ı
$\mathbf{Dy}^{3+}$	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.05	0.02	0.02	0.00	0.01	0.01				ı
$Th^{4+}$	0.04	0.04	0.04	0.03	0.02	0.04	0.02	0.02	0.01	0.01	0.00	0.02	0.03	0.05	0.05	0.05	0.06
$\mathbf{U}^{4+}$	0.00	0.00	0.01	0.01	0.02	0.01	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.03	0.01	0.00	0.02
Σ(REE, Th, U)	1.05	1.18	1.05	1.09	1.05	1.06	1.02	1.07	1.02	1.04	0.96	1.10	1.06	0.99	1.01	0.81	0.97
Ti <sup>4+</sup>	0.97	0.98	1.00	0.95	0.98	1.00	0.96	0.92	0.97	0.97	0.95	0.95	0.97	0.86	0.92	1.02	0.96
$\mathbf{AI}^{3+}$	1.09	1.07	1.02	1.10	1.09	1.10	1.10	1.10	1.11	1.11	1.05	1.13	1.09	0.47	0.37	0.40	0.39
Fe <sup>3+</sup>	0.66	0.69	0.67	0.70	0.69	0.65	0.65	0.68	0.70	0.68	0.66	0.63	0.67	1.22	1.26	1.32	1.28
$\mathrm{Fe}^{2+}$	0.22	0.23	0.22	0.23	0.23	0.22	0.22	0.23	0.23	0.23	0.22	0.21	0.22	0.41	0.42	0.44	0.43
$Ca^{2+}$	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.03	0.01	0.02	0.03	0.02	0.02
Σ(Fe,Ti,Al,Ca)	2.93	2.97	2.95	2.98	2.99	3.00	2.95	2.95	3.02	2.99	2.89	2.95	2.96	2.98	3.00	3.21	3.08
Si <sup>4+</sup>	2.01	1.94	2.00	1.94	1.95	1.98	2.02	2.00	1.98	2.01	2.17	1.95	2.00	1.77	1.63	1.66	1.59
$As^{3+}$	1.00	0.92	1.00	0.99	1.01	0.97	1.01	0.98	0.98	0.95	0.97	1.00	0.98	1.26	1.36	1.33	1.36
Σ(Si,As)	3.02	2.85	3.01	2.93	2.96	2.94	3.03	2.99	2.96	2.96	3.14	2.95	2.98	3.03	2.99	2.98	2.95
<b>Х</b> анионов	11.90	11.86	11.90	11.85	11.87	11.89	11.89	11.85	11.86	11.88	11.94	11.84	11.88	11.65	11.58	11.64	11.58

Таблица. (Продолжение).



Рис. 3. Форма выделений и строение розетковидных лучистых агрегатов оптически неоднородного червандонита-(Се).

Отчетливо видно сложное строение кристаллов, обусловленное развитием в их центральных частях пятнисто-зональных темных фаз, повторяющих кристаллографические очертания габитуса минерала. Образец 8. Изображение снято в отраженном свете на оптическом поляризационном микроскопе ECLIPSE 50iPOL. Ув. 400.

центраций элементов редкоземельной группы, и особенно – церия.

Полученные анализы состава червандонита-(Се) Березитового месторождения довольно хорошо пересчитываются на 13 атомов кислорода, исходя из первоначально предложенной формулы [5], при условии нахождения мышьяка в составе минерала в пятивалентной форме. В этом случае кристаллографическая формула усредненного состава червандонита-(Се) Березитового месторождения имеет следующий вид:

 $(Ce_{_{0.48}}La_{_{0.21}}Nd_{_{0.19}}Pr_{_{0.05}}Y_{_{0.04}}Sm_{_{0.04}}Eu_{_{0.01}}Gd_{_{0.02}}Dy_{_{001}}Th_{_{0.03}}U_{_{0.01}})_{_{1.07}}\\(Ca_{_{0.02}}Fe^{^3+}_{_{0.68}},Fe^{^2+}_{_{0.22}}Ti^{^4+}_{_{0.98}}Al^{^3+}_{_{1.10}})_{_{3.00}}(Si^{^4+}_{_{2.02}}As^{^5+}_{_{0.99}})_{_{3.01}}O_{_{13}}.$ 

Поскольку более поздними исследованиями в составе минерала было установлено наличие группы  $(OH)^{-}$  и мышьяка в виде  $As^{3+}$  [5], результаты химических анализов минерала (где мышьяк приведен в виде  $As_2O_3$ , табл), были пересчитаны на 6.84 катиона, согласно новой структурной формуле червандонита-(Ce) [10]. Полученная при этом кристаллохимическая формула червандонита-(Ce) месторождения характеризуется недостатком суммы катионов в структурных позициях минерала, а также отсутствием ба-

ланса кислорода в анионной части между расчетными и аналитическими данными. При этом выявлено, что расчетное количество анионов в червандоните-(Се) месторождения значительно выше, чем в том же минерале из альпийских жил г. Пиццо-Червандоне (табл.). В связи с этим, был проведен расчет анализов на 7 катионов, исходя из первоначальной кристаллохимической формулы этого минерала, которая оказалась более приемлемой. При этом количество расчетных анионов в составе минералов близко к 12, что позволяет принять данную цифру в качестве координационного числа для изучаемого минерала. На основании проведенных расчетов авторы предполагают, что в составе однородных агрегатов червандонита-(Се) месторождения гидроксил (ОН)- либо полностью отсутствует, либо его крайне мало. Косвенно об этом свидетельствуют и суммы компонентов в химических анализах минерала.

Проведенные расчеты позволили выявить весьма важную особенность состава червандонита-(Се) Березитового месторождения. А именно: соотношение формульных коэффициентов As и Si в кристаллохимической формуле минерала относительно посто-



**Рис. 4.** Карты распределения основных компонентов в оптически однородных агрегатах червандонита-(Се) Березитового месторождения в рентгеновских лучах.

а – СеКа, б – АlКа, в – ТiКа, г – FeKa, д – AsKa, е – SiKa.



Рис. 5. Соотношения концентраций ( $Fe_2O_3+FeO$ ) –  $Al_2O_3$  (а) и  $SiO_2 - As_2O_3$  (б) в составе червандонита-(Ce).

1 – червандонит-(Се) из альпийских жил г. Пиццо-Червандоне; 2–3 – червандонит-(Се) из руд Березитового месторождения (2 – образец 8, 3 – образец 1356).

янно и близко 1:2, что не характерно для данного минерала из альпийских жил. На основании этого можно предполагать, что однородные агрегаты червандонита-(Се) Березитового месторождения, видимо, имеют более упорядоченную структуру, состоящую из кремнекислородных тетраэдров [Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>6-</sup> и самостоятельной группы [AsO<sub>3</sub>]<sup>3</sup>. В связи с этим можно думать, что червандонит-(Се) Березитового месторождения представляет собой особую разновидность данного минерала, где, вероятней всего, отсутствует изоморфное замещение  $As^{3+} \rightarrow Si$  в составе кремнекислородного тетраэдра. Об этой же особенности свидетельствует и рисунок 5, где видна положительная корреляция между SiO<sub>2</sub> и As<sub>2</sub>O<sub>2</sub> для червандонита-(Се) Березитового месторождения. В этой связи дальнейшее детальное изучение структуры данного минерала представляется весьма актуальным.

На основании проведенных расчетов авторы предполагают, что кристаллохимическая формула червандонита-(Се) Березитового месторождения вероятнее всего имеет более упрощенный вид и может быть представлена в виде

(Ce,Nd,La)(Fe<sup>3+</sup>,Fe<sup>2+</sup>,Ti<sup>4+</sup>,Al)<sub>3</sub>(Si<sub>2</sub>As<sup>3+</sup>)<sub>3</sub>O<sub>12</sub>.

Авторы не рассматривают генетические аспекты возникновения червандонита-(Се) в рудах Березитового месторождения, поскольку данный вопрос требует особого обсуждения. Следует лишь отметить, что температурные условия формирования гранатсодержащего минерального парагенезиса с червандонитом-(Се) дайки метапорфиритов, рассчитанные по составам минералов по программе РЕТ [9], составляют примерно 520–550°С. Полученные данные о высокотемпературных условиях формирования червандонита-(Се) в рудах месторождения предположительно можно рассматривать в качестве одного из факторов, определяющих особенности соотношений Si и As в его составе.

#### выводы

Таким образом, впервые в составе рудных образований Березитового месторождения установлен весьма редкий арсеносиликат – червандонит-(Се), который представлен оптически однородными и неоднородными разновидностями. Оптически однородные агрегаты относятся к новой глиноземистой разновидности червандонита-(Се), которая характеризуется более упорядоченным стехиометричным составом, где, возможно, отсутствует изоморфное замещение кремния мышьяком в структуре кремнекислородного тетраэдра. Выявление столь редкого арсеносиликата, несомненно, указывает на весьма специфические условия формирования рудно-метасоматических пород Березитового золото-полиметаллического месторождения.

Авторы выражают благодарность руководству и геологическому персоналу ООО "Березитовый рудник" за оказанную помощь в проведении полевых работ на месторождении, а также сотрудникам лаборатории рентгеновских методов Аналитического центра ДВГИ ДВО РАН Г.Б. Молчановой и Н.И. Екимовой за консультации и помощь в аналитических работах.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект 08-05-00106-а и интеграционного гранта с СО РАН и УРО РАН № 09-II-СУ-08-003.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Геодинамика, магматизм и металлогения Востока России / Под. ред. А.И. Ханчука. Владивосток: Дальнаука, 2006. Кн. 1. 572 с.
- 2. Вах А.С., Степанов В.А., Авченко О.В. Березитовое золото-полиметаллическое месторождение: геологичес-

кое строение и состав руд // Руды и металлы. 2008. № 6. С. 44–55.

- Вах А.С. Моисеенко В.Г., Степанов В.А., Авченко О.В. Березитовое золото-полиметаллическое месторождение // Докл. РАН. 2009. Т. 425, № 2. С. 204–207.
- Степанов В.А., Мельников А.В., Вах А.С. и др. Приамурская золоторудная провинция. Благовещенск, 2008. 232 с.
- Armbruster T., Bьhler C., Graeser St. et al. Cervandonite-(Ce), (Ce,Nd,La)(Fe<sup>3+</sup>,Fe<sup>2+</sup>,Ti<sup>4+</sup>,Al)<sub>3</sub>SiAs(Si,As)O<sub>13</sub>, a new Alpine fissure mineral // Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt. 1988. V. 68. P. 125–132.
- Graeser S. Asbecasit und Cafarsit, zwei neue Mineralien aus dem Binnatal (Kt. Wallis) // Schwiz. mineral. petrogr. Mitt. 1966. V. 46. P. 367–376
- 7. Graeser S., Schwander H., Stalder H.A. A solid solution series

between xenotime (YtPO<sub>4</sub>) and chernovite (YtAsO<sub>4</sub>) // Min. Mag. 1973. V. 39. P. 145–151.

- Graeser S., Schwander H., Graeser, St., Schwander, H. Gasparite-(Ce) and monazite-(Nd): two new minerals to the monazite group from the Alps // Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt. 1987. V. 67. P. 101–113.
- Dachs, E. PET: // Computers & Geosciences. 1998. 24/3.
  P. 219–235.
- Demartin F., Gramaccioli C. M., Graeser St. The crystal structure of Cervandonite-(Ce), an interesting example of As<sup>3+</sup> > Si diadochy // Canadian Mineralogist. 2008. V. 46. P. 423–430.

Рекомендована к печати Н.А. Горячевым

### A.S. Vakh, O.V. Avchenko, A.A. Karabtsov

#### Cervandonite-(Ce) in the ores of the Berezitovoye deposit: the world's second finding

This paper characterizes the world's supposedly second finding of rare arsenosilicate cervandonite-(Ce), which was recognized in the ore-bearing metasomatic rocks of the Berezitovoye gold-polymetallic deposit in Upper Priamurye, Russian Far East. The cervandonite occurs in the association with quartz, biotite, muscovite, orthoclase, almandine-spessartine garnet, tourmaline, basic plagioclase, and sulfides. It is represented by optically homogenous as well as heterogenous aggregates with visible crystals measuring 10  $\mu$ m up to 0.1–0.3 mm. The average chemical composition of homogenous aggregates of cervandonite-(Ce), as determined by microprobe analysis, is as follows (wt %): Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 13.00; La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 5.70; Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 5.20; Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1.41; Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0.77; Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0.77; Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0.23; Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0.54; Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0.31; ThO<sub>2</sub> – 1.12; UO<sub>2</sub> – 0.30; TiO<sub>2</sub> – 12.86; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 9.24; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 8.93; FeO – 2.68; CaO – 0.14; SiO<sub>2</sub> – 19.98; As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 16.19. The comparison study of cervandonite-(Ce) of the Berezitovoye deposit and the analogous mineral of the Alpine mica gneiss veins of Mt Pizzo Cervandone in the Central Alps showed that the former mineral by its compositional features can be assigned to a new variety of cervandonite-(Ce) which is characterized by the ordered stoichiometric composition corresponding to the simpler theoretical formula (Ce,Nd,La)(Fe<sup>3+</sup>,Fe<sup>2+</sup>,Ti<sup>4+</sup>,Al)<sub>3</sub>(Si,As<sup>3+</sup>)<sub>3</sub>O<sub>12</sub>

# *Key words:* cervandonite-(Ce), arsenosilicate, rare earth elements, Berezitivoye gold-polymetallic deposit, Upper Priamurye, Russian Far East.