

## Список литературы

- Карпова О. В.* Титаномагнетитовые руды Южного Урала. М.: Наука, 1974. 152 с.
- Макагонов Е. П.* Тройники двойников перовскита и четверники хёгбомита из копей Шишимско-Назымских гор Южного Урала. Уральский минералогический сборник, 1998. № 8. С. 49—56.
- Молева В. А., Мясников В. С.* О хёгбомите и его разновидности цинкхёгбомите // Докл. АН СССР. 1952. Т. 83. № 5. С. 733—735.
- Мясников В. С.* Некоторые особенности месторождений титаномагнетитовых руд Южного Урала и проявления в них метаморфизма // Геология рудных месторождений. 1959. № 2. С. 49—62.
- Прибавкин С. В., Бородин Н. С., Ферштатер Г. Б., Холоднов В. В., Бочарникова Т. Д.* Околорудные высокобарические минеральные ассоциации в Кусинском габбровом массиве (Южный Урал) // Докл. РАН. 2003. Т. 391. № 1. С. 95—98.
- Ферштатер Г. Б., Холоднов В. В., Бородин Н. С.* Условия формирования и генезис рифейских ильменит-титаномагнетитовых месторождений Урала // Геология рудных месторождений. 2001. Т. 43. № 2. С. 112—128.
- Appel P. W. U.* Gahnite in an Archean iron-formation, West Greenland // Miner. Mag. 1986. Vol. 50. P. 175—177.
- Armbruster T.* Revised nomenclature of högbomite, nigrite, and taaffeite minerals // Eur. J. Miner. 2002. Vol. 14. P. 389—395.
- Coolen JJMM.* Högbomite and aluminium spinel from some metamorphic rocks and Fe-Ti ores // Neues Jahrb. Miner. Monatsh. 1981. Vol. 8. P. 374—384.
- Giere R.* Zirconolite, allanite and högbomite in a marble skarn from the Bergell contact aureole: implications for mobility of Ti, Zr and REE // Contrib. Miner. Petrol. 1986. Vol. 93. P. 459—470.
- Grew E. S., Abraham K., Medenbach O.* Ti-poor högbomite in kornerupine-cordierite-sillimanite rocks from Ellamankovipatti, Tamil Nadu, India // Contrib. Miner. Petrol. 1987. Vol. 95. P. 21—31.
- Leake B. E.* A cordierite-rich magnetite-högbomite-orthopyroxene hornfels from Currywongaun, Connemara, Ireland // Amer. Miner. 1965. Vol. 50. P. 1092—1095.
- Petersen E. U., Essene E. J., Peacor D. R., Marcotty L. A.* The occurrence of högbomite in high-grade metamorphic rocks // Contrib. Miner. Petrol. 1989. Vol. 101. P. 350—360.
- Rammelmair D., Mogessie A., Purtscheller F., Tessadri R.* Högbomite from the Vumba schist belt, Botswana // Amer. Miner. 1988. Vol. 73. P. 651—656.
- Tealm G. S.* The occurrence of högbomite and taaffeite in a spinel-phlogopite schist of the Mont Painter Province of South Australia // Miner. Mag. 1980. Vol. 43. P. 575—577.
- Woodford P. J., Wilson A. F.* Sapphirine, högbomite, kornerupine and surinamite from aluminous granulite, north-eastern Strangways Range, Central Australia // Neues Jahrb. Miner. Monatsh. 1976. Vol. 1. P. 15—35.
- Zakrzewski M. A.* Högbomite from the Fe-Ti deposit of Liganga (Tanzania) // Neues Jahrb. Miner. Monatsh. 1977. P. 373—380.

Поступила в редакцию  
26 мая 2004 г.

УДК 553.462(571.54)

ЗРМО, № 2, 2005 г.  
Zapiski RMO, N 2, 2005

© Д. чл. Г. С. РИПП, Н. С. КАРМАНОВ, С. В. КАНАКИН,  
А. Г. ДОРОШКЕВИЧ, д. чл. Г. В. АНДРЕЕВ

### ЦЕРИЕВЫЙ БРИТОЛИТ МУШУГАЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (МОНГОЛИЯ)

G. S. RIPP, N. S. KARMANOV, S. V. KANAKIN, A. G. DOROSHKEVICH, G. V. ANDREEV. CERIUM  
BRITOLITE FROM MUSHUGAI ORE DEPOSIT (MONGOLIA)

Геологический институт СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, ба;  
e-mail: ripp@gin.bsc.buryatia.ru

In Mushugai deposit, britolite was found in pyroxene-calcite rocks occurring among sycnites. By the data of electron microprobe analysis and scanning electron microscopy (LEO-1430) with energy-dispersion spectrometer IncaEnergy-300, this britolite is characterized by heterogeneous distribution of the major components and the presence of higher amounts of fluorine (up to 0.8—0.9 f. c.). The heterogeneity of its composition shows two ty-

pes: mosaic and rhythmically zonal ones. The mineral contains higher quantities of CaO and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> but the lower contents of SiO<sub>2</sub> and REE. There are inclusions of monazite and other rare-earth minerals in its grains, in some cases they are characterized by the La dominating among REE. One group of them correspond to phosphates with La/Ce ratio varying from 2 : 1 up to 4 : 1; another group — carbonates with La/Ce ratio from 4 : 1 to 6 : 1. The Mushugai ore deposit contains mineralization of apatite with the REE contents as high as 12—16 wt % TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, there is up to 25 % of britolite mineral in this mineral. Electron scanning has shown heterogeneous composition of apatite. For example, the REE contents vary from 3—4 to 7—8 wt% within an apatite grain, in correlation with the silica amount which may rise up to 6—8 wt%. Analysis of results, together with data on compositions of britolite and apatite from other deposits and regions, allow to assume existence of the continuous isomorphous series formed by these two minerals.

Бритолит относится к числу относительно редко встречающихся минералов. Он установлен в пегматитах, апатит-магнетитовых рудах и в различных типах метасоматитов (известковых и магнезиальных скарнах, альбититах, калишпатитах), генетически связанных с карбонатитами, субщелочными и щелочными гранитами, щелочными и нефелиновыми сиенитами. По литературным данным, состав бритолита из разных источников существенно варьирует. В нем нередко отмечаются повышенные концентрации фосфора и кальция и соответственно пониженные — кремнезема и редкоземельных элементов. В большинстве известных анализов бритолита (A<sub>5</sub>X<sub>3</sub>Y) позиция Y заполнена в основном гидроксильной группой. Значительно меньше распространен фторбритолит, сравнительно недавно утвержденный в качестве самостоятельного минерального вида (Gu e. a., 1994). Ранее бритолит с высокими содержаниями фтора был описан в пироксен-калиевополевошпатовых метасоматитах, встреченных среди щелочных пород массива Бурпала Северного Прибайкалья (Андреев и др., 1969), в редкоземельно-apatит-магнетитовых рудах одного из месторождений Восточной Сибири (Онтоев, 1984), карбонатитах Ока (Hughson e. a., 1964). Повышенные содержания фтора, достигающие 0.8—0.9 ф. к., присутствуют также в обнаруженном нами бритолите на участке Мушугай-Худук. Руды и метасоматически измененные породы последнего характеризуются высокими содержаниями ЗЗЭ. Среди редкоземельных минералов на месторождении установлены также паризит, синхизит, монацит, перрьерит, бритолит, до 2.7 мас.% РЗЭ содержится в титаните.

#### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Бритолит диагностирован рентгеноструктурным и оптическим методами. Химический состав его, так же как и упоминаемых в статье других минералов, определен на модернизированном микроанализаторе MAP-3 по методике, специально разработанной для изучения сложных по составу минералов и в том числе редкоземельных (Канакин и др., 1998; Карманов и др., 2002). Анализ проводился при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе зонда 40 нА, времени измерения 20 с и диаметре зонда 2—3 мкм. При расчете концентраций элементов учитывались следующие спектральные наложения на аналитические линии: FeK<sub>α</sub> — Ce (0.34), Pr (0.42), Sm (1.25), Dy (2.06); MnK<sub>α</sub> — Cr (2.13), Nd (1.36), Pr (3.16), Ho (0.09), Gd (0.35); FK<sub>α</sub> — Ce (3.34); BaL<sub>α</sub> — Ti (13.55), Pr (2.28); SrL<sub>β</sub> — Si (1.01); CeL<sub>α</sub> — Ba (22.49); LaL<sub>α</sub> — Nd (0.89); HoL<sub>β</sub> — Dy (1.15); YbM<sub>β</sub> — Er (0.38), Ho (4.51), Dy (0.24); GdL<sub>α</sub> — Nd (2.53), Ce (8.61), La (2.55); TiK<sub>α</sub> — Ba (0.74). В скобках после символов элементов указаны соответствующие коэффициенты наложения в процентах. Для повышения достоверности анализа в окрестностях каждой точки проводилось по несколько параллельных замеров. Изучены также составы ассоциирующих с бритолитом кальция, пироксена, калиевого полевого шпата, титанита, барита. Проанализирован апатит, разделяющийся на две группы. Апатит первой группы составляет основную массу апатитового тела (Апатитовая горка), апатит второй группы встречается в том же теле, но рафинирован в процессе более поздней перекристаллизации. Особенностью апатита первой группы является высокое содержание в нем РЗЭ, коррелирующееся с повышенными содержаниями кремнезема и отличающееся пониженным количеством фосфора, что свидетельствует о присутствии в минерале бритолитового минала. В целях получения представительных результатов

проанализировано более 50 проб апатита, отобранных в скважинах до глубины 299 м. Характер распределения элементов в пределах монокристалльных зерен проверялся анализом разных его участков. Всего проведено 85 анализов апатита и 90 бритолита. В приведенные таблицы включена только часть полученных результатов. Кроме того, на электронном сканирующем микроскопе LEO-1430 с энергодисперсионным спектрометром IncaEnergy-300 изучена однородность состава этих минералов. Однородность проверялась как по площади зерен, так и по профилям. Общее количество таких анализов бритолита составило около 15 (142), а апатита — около 100 (97).

#### КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕСТОРОЖДЕНИЯ И ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА МИНЕРАЛОВ

Геологическое строение Мушугайского месторождения, минеральный состав пород, руд и их геохимические особенности описаны в работах большой группы исследователей (Баскина и др., 1976; Коваленко и др., 1984, 1990; Онтоев и др., 1979; Самойлов и др., 1984; Gerel e. a., 2002, и др.). На месторождении распространены разновозрастные осадочные и магматические породы. Среди осадочных образований установлены известняки, аргиллиты и песчаники, а среди интрузивных — девонские граниты, среднеюрские сиениты и меланефелиниты. Эффузивные породы представлены девонскими и нижнеюрскими диабазами, андезитами, дацитами, туфами трахитового и кислого составов. На площади месторождения закартированы тела карбонатитов, титаномагнетитовых, магнетит-апатитовых и существенно апатитовых руд, жилы, сложенные флюоритом, кварцем, целестином. С целью выявления перспективности апатитового и редкоземельного оруденения на месторождении проведены поисково-оценочные работы. Наибольший интерес здесь представляет редкоземельная минерализация, которая связана в основном с бастнезитом во флюоритосодержащих жилах и апатитом, слагающим трубообразное тело сечением  $50 \times 80$  м, прослеженным на глубину 320 м. С апатитом ассоциируют различные количества калиевого и калиево-натрового полевых шпатов, пироксена, флогопита, магнетита, кальцита, целестина. Апатит характеризуется повышенным содержанием РЗЭ, варьирующим в основном в пределах 4—5 мас.%, иногда достигающим 11—16 мас.%. В перекристаллизованных его разновидностях количество РЗЭ резко уменьшается (до 2—2.5 мас.%). Перекристаллизация апатита сопровождалась появлением в рудах участков с перрьеритом, образующим вкрапленность кристаллов и агрегатных скоплений зерен неправильной формы в ассоциации с кальцитом, гидрослюдами. В перрьерите присутствует 38—39 мас.% существенно легких лантаноидов. Отношения содержания лантана и церия к неодиму в перекристаллизованных апатитах приближаются к 1, в то время как в первичных апатитах  $Ce/Nd$  и  $La/Nd$  соответственно равны 2.39 и 1.61. В перрьеритах величина этих отношений увеличивается до 5.17 и 3.53 соответственно.

Бритолит установлен в северной части месторождения, в пироксен-кальцитовых породах, слагающих тела неопределенной морфологии и размеров среди сиенитов. Эти породы имеют мелкозернистую, участками среднезернистую структуру и отчетливо выраженную полосчатость. Полосчатость обусловлена единой ориентировкой зерен минералов и чередующимися полосами существенно кальцитового и пироксенового составов. Содержание пироксена в породах составляет 15—20 %, бритолита около 5 %, остальная часть объема пород приходится на кальцит. В породах встречаются единичные зерна титанита, чешуйки светлого флогопита, барит, целестин, анальцим, реликты зерен калиевого полевого шпата, в разной степени замещенные кальцитом. В титаните присутствует 1.5—2.7 мас.% легких лантаноидов.

По оптическим свойствам и химическому составу пироксен диагностируется как диопсид. Он содержит 8—11 мас.% FeO и в среднем около 11 мас.% MgO. Кальцит выполняет интерстиции между идиоморфными зернами пироксена, а также слагает существенно мономинеральные полосы с небольшими количествами бритолита.

Таблица 1

Вариации и средние содержания (по 70 анализам) главных компонентов в бритолитах  
Мушугайского месторождения, мас. %

Variations and mean contents (on 70 analyses) of the major components (wt%) in britolites  
of Mushugai deposit

Содержание	SiO <sub>2</sub>	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	SrO	F
Min	10.10	17.90	7.03	14.83	21.70	3.30	1.21	0.5	0.0	0.76
Max	19.30	25.0	11.48	19.91	27.40	4.90	1.91	1.20	1.24	3.10
Среднее	16.65	20.68	8.88	17.36	24.59	3.94	1.55	0.74	0.64	1.45

Бритолит представлен мелкими (до 2—4 мм) гексагональными короткопризматическими кристаллами, зернами неправильной формы и их агрегатными скоплениями. Размер гнездообразных выделений анхимономинерального бритолита достигает 1—2 см в поперечнике. Он содержит включения корродированных зерен кальцита. Минерал имеет светло-коричневую окраску, жирный блеск, под микроскопом — одноосный, двупреломление невысокое (до 0.009), угасание зерен прямое, удлинение отрицательное. В некоторых зернах наблюдается плеохроизм. Дифрактограмма минерала совпадает с эталонным бритолитом. Основные линии: 4.152(19), 4.033(14), 3.453(15), 3.232(23), 3.140(30), 2.865(100), 2.840(73), 2.770(42), 1.98(27), 1.877(27), 1.869(19), 1.828(18), 1.815(14), 1.787(16).

Вариации содержаний главных компонентов и их средние величины по 70 частным микронзондовым анализам бритолита показаны в табл. 1. Особенностью химического состава минерала является высокое содержание CaO и P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и соответственно пониженное — P<sub>3</sub>Э и SiO<sub>2</sub>. Заметную роль в анионном составе также играет сульфатная сера. От 0.4 до 0.9 ф. к. позиции Y заполнено фтором. В минерале постоянно присутствуют небольшие количества (обычно менее 1 %) стронция. В среднем несколько более 0.5 мас.% приходится на иттрий. В минерале не обнаружены Th (<0.25 %), Cl (<0.04 %), Ti, Al, Fe, Mn, Na, Sm. Спорадически отмечаются уран и цирконий. P<sub>3</sub>Э представлены легкими лантаноидами, отношения Ce/La, Ce/Nd и La/Nd равны соответственно 1.42, 7.17, 5.06.

Составы бритолита от зерна к зерну и в пределах одного монокристалльного зерна варьируют в достаточно широком интервале значений. Результаты изучения свидетельствуют в целом о высоких концентрациях кальция и существенно более низких содержаниях P<sub>3</sub>Э. Неоднородность состава минерала хорошо видна при его изучении с помощью электронного микроскопа. В одних случаях она фрагментарна, пятнистая, в других — проявлена в виде чередования полос различного состава. В пределах монокристалльных зерен содержания кремнезема различаются на 2.5—6.0 мас.%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> на 1.5—5.8, CaO на 3.0—8.5, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на 3.7—6.5 и Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на 1.0—6.5 мас.%. Колебания содержаний фтора в пределах монокристалльных зерен обычно составляют 1.3—1.4 мас.%, иногда повышаясь до 1.7—2.0 мас.%.

Вариации состава бритолита по профилю через монокристалльное зерно с пятнистой зональностью показаны на рис. 1. На диаграмме отчетливо видна прямая корреляция между содержаниями лантана, церия и SiO<sub>2</sub>, обратная — между содержаниями тех же элементов и P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Второй тип неоднородности демонстрирует рис. 2, где показано распределение элементов по площади зонального зерна бритолита. Одна из зон на рисунке отчетливо обогащена кислородом. Она максимально обогащена также бритолитовым компонентом и обеднена кальцием и фосфором.

В значительной части частных анализов бритолита отмечается некоторый дефицит суммы оксидов (табл. 2). Он заметно выше в случаях низких концентраций фтора. Это обусловлено вариациями содержаний фтора и группы OH<sup>-</sup>. Поэлементные подсчеты, включая кислород, дают сумму, близкую к 100 %.

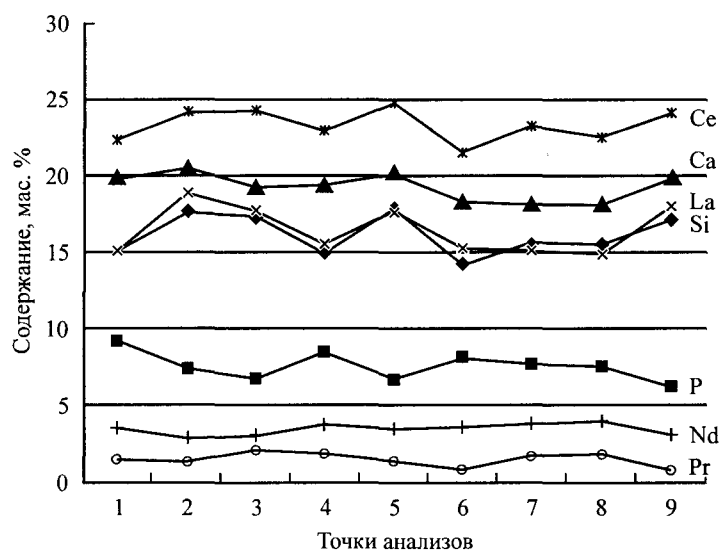
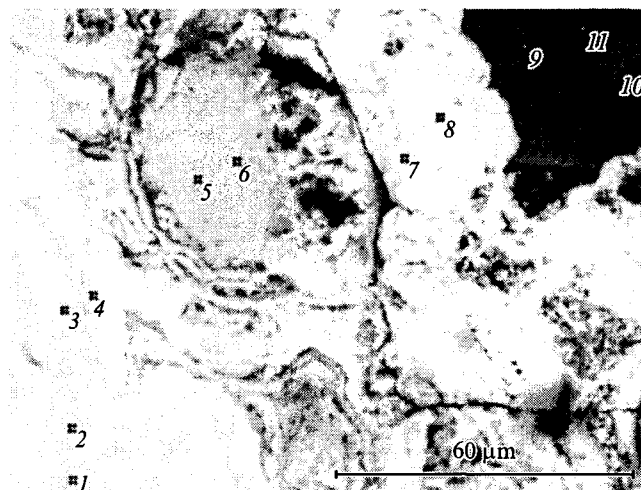


Рис. 1. Распределение элементов по профилю через зерно битролита.

Fig. 1. Distribution of elements along the profile across a bitrolite grain.

В битролите при электронно-микроскопическом изучении установлены включения других редкоземельных минералов. Одни из них представлены первичными выделениями, другие образованы по битролиту на поздних стадиях, слагают микропрожилки и каемки замещения по краям зерен и трещинкам. Часть их химических анализов показана в табл. 3. Состав монацита обычен (ан. 1—2). РЗЭ в нем представлены легкими лантаноидами с резким преобладанием церия (около 50 % от общей суммы РЗЭ). На уровне десятых долей процента присутствуют SrO и SO<sub>3</sub>.

Внимание заслуживают включения двух других минералов. Они образуют в битролите выделения изометричной формы, имеющие отчетливые зоны роста, ориентированные конформно границам зерен. Часть включений (ан. 3—8) относится к фосфатам РЗЭ, содержащим CaO (5.5—8.23 мас.%) и SrO (1.55—9.07 мас.%). Их главной особенностью является резкое преобладание лантана над церием, в результате чего соотношение La : Ce изменяется от 2 : 1 до 4 : 1. Результаты анализов показывают дефицит суммы оксидов и анионно-катионный дисбаланс с нарушением стехиометрии в

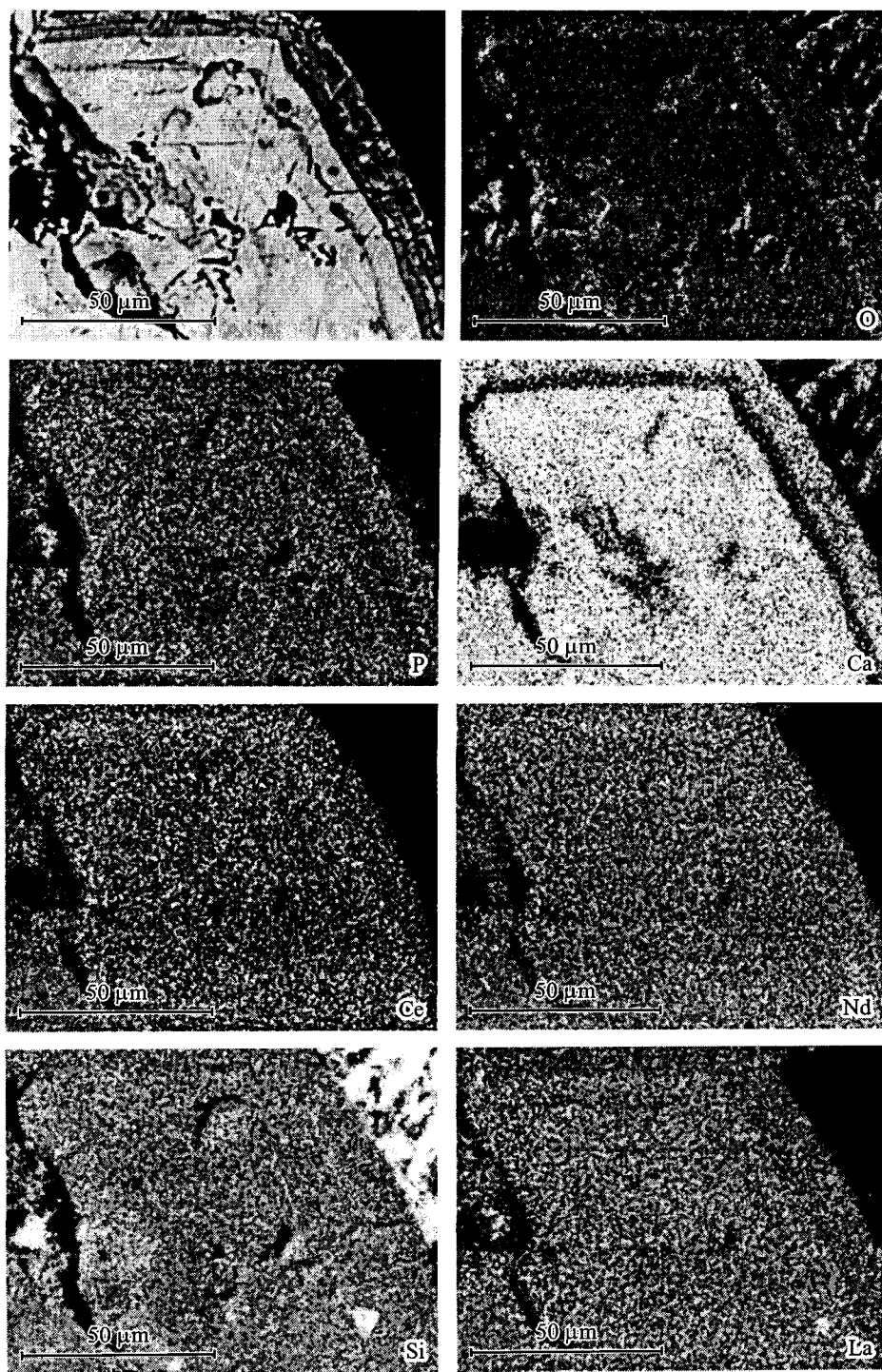


Рис. 2. Распределение O, Si, P, Ca, La, Ce и Nd в зональном бритолите. Изображение в отраженных электронах.

Fig. 2. Distribution of O, Si, P, Ca, La, Ce and Nd in zonal britolite.

## Химические составы бритоидита Мушугайского месторождения, мас. %

## Chemical composition of britolite in Mushugai deposit, wt %

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
SiO <sub>2</sub>	18.23	17.90	18.02	18.23	17.19	17.54	18.03	18.13	17.29	18.01	17.76	18.04	16.11
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7.32	7.03	9.17	9.00	9.35	8.94	8.34	8.04	9.75	8.05	7.74	7.80	10.32
CaO	20.80	20.78	21.21	21.38	21.75	21.46	21.32	21.04	22.95	20.89	20.29	20.93	22.69
SrO	0.00	0.00	0.00	0.56	0.58	0.48	0.60	0.56	0.45	0.59	0.56	0.53	0.77
TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	48.84	49.29	47.40	47.32	46.58	47.52	48.15	48.19	45.06	48.89	49.04	48.88	44.37
SO <sub>3</sub>	0.60	0.58	0.57	0.64	0.83	0.73	0.75	0.63	0.86	0.69	0.69	0.62	0.72
E	1.26	1.75	1.20	1.17	1.39	1.49	1.80	1.74	1.88	1.80	1.43	1.11	1.88
Сумма	99.05	99.36	99.58	100.57	99.66	100.16	101.22	100.34	101.12	101.17	99.99	100.27	98.96
-O=F <sub>2</sub>	0.53	0.73	0.50	0.49	0.58	0.63	0.76	0.73	0.79	0.76	0.60	0.47	0.79
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.72	18.67	16.79	16.05	16.94	17.47	18.51	18.01	15.54	18.51	18.82	18.64	14.83
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24.59	24.48	24.11	24.21	22.99	23.79	23.78	23.70	22.62	24.23	24.41	23.57	22.52
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.52	3.51	3.88	4.28	4.04	3.65	3.40	3.87	4.20	3.77	3.32	3.89	4.26
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.66	2.11	2.03	1.81	1.75	1.83	1.71	1.79	2.02	1.60	1.82	1.90	1.85
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.36	0.51	0.60	0.97	0.86	0.78	0.76	0.83	0.70	0.79	0.68	0.86	0.92

## Кристаллохимические формулы (O = 12)

## Катионы

Ca	2.58	2.61	2.52	2.51	2.55	2.55	2.55	2.54	2.60	2.53	2.52	2.55	2.61
Sr	0.00	0.00	0.00	0.04	0.03	0.03	0.04	0.04	0.03	0.04	0.04	0.04	0.05
TR	2.58	2.61	2.52	2.54	2.59	2.58	2.59	2.57	2.63	2.57	2.56	2.58	2.65

## Анионы

Si	2.10	2.10	2.00	2.00	1.89	1.95	2.00	2.06	1.83	2.04	2.07	2.05	1.73
P	0.72	0.69	0.86	0.84	0.87	0.84	0.78	0.76	0.88	0.77	0.76	0.75	0.04
S	0.05	0.05	0.05	0.05	0.07	0.06	0.06	0.06	0.07	0.06	0.06	0.05	0.06

## (F + OH) = 1

F	0.47	0.64	0.43	0.42	0.50	0.54	0.66	0.65	0.68	0.66	0.53	0.41	0.68
OH	0.53	0.36	0.57	0.58	0.50	0.46	0.34	0.35	0.32	0.34	0.47	0.59	0.32

Примечание. В сумму включена вода теоретическая. В пробах не обнаружены Th, Sc, Sm, Na, Mg, Fe, Al, Ti, Cr. В ряде проб установлены ZrO и UO<sub>2</sub> (до десятых долей мас. %).

Таблица 3

Химические составы твердых включений и вторичных редкоземельных минералов  
в бритолите, мас. %

Chemical composition of solid inclusions and secondary REEs minerals in britolite, wt %

Анализ	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	CaO	SrO	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F	ΣTR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Сумма
1	0.16	30.22	0.45	0.19	0.57	18.82	34.02	3.43	12.06	—	68.36	99.91
2	0.24	30.27	0.55	0.18	0.90	19.25	33.18	3.46	11.03	—	66.92	99.09
3	5.37	21.17	0.94	8.23	2.47	29.72	15.58	3.26	5.72	—	54.28	92.78
4	0.65	20.78	0.96	5.48	9.07	28.03	15.51	1.98	5.18	—	50.70	87.64
5	1.50	21.94	0.0	6.18	1.55	33.95	10.75	3.44	7.51	—	55.65	86.84
6	4.33	19.70	0.48	5.81	2.00	31.21	15.73	3.18	5.94	—	56.06	88.39
7	2.36	21.09	4.34	6.41	5.31	30.97	7.17	2.67	8.09	—	48.90	93.35
8	1.93	22.08	1.77	6.59	5.29	35.76	7.74	2.36	7.32	—	53.18	90.83
9	0.0	0.89	0.94	5.73	5.01	39.17	6.28	2.12	4.88	1.02	52.45	67.67
10	0.0	0.95	1.10	5.17	4.42	39.82	8.02	2.10	4.82	1.54	54.76	70.36
11	36.16	1.79	0.0	6.03	0.0	7.67	27.37	0.0	1.52	—	36.51	81.42
12	33.40	2.84	0.0	6.30	0.0	6.50	31.88	1.24	1.59	—	41.21	85.16
13	38.09	2.01	0.57	4.48	0.0	6.58	31.93	0.92	1.78	—	41.37	90.23
14	39.39	1.74	0.65	3.28	0.0	4.45	35.27	0.0	0.0	—	39.72	86.51

Примечание. Пробы: 1—2 — монацит, ан. 3—8 — фосфат РЗЭ, ан. 9—10 — карбонат РЗЭ, ан. 11—14 — силикат РЗЭ. В пробе 7 присутствует около 5 мас. % BaO.

пользу катионов. Можно предполагать присутствие в минерале группы CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. При расчете содержания, проведенных по элементам, включая кислород, сумма их приближается к 100 %.

Вторая группа включений (ан. 9—10) относится, вероятно, к карбонатам. Они содержат в среднем по 5 мас.% CaO и SrO, суммарное содержание РЗЭ в них варьирует в пределах 52.5—54.7 мас.%, что близко к значениям, характерным для карбонатов. Расчет катионно-анионного баланса не противоречит этому предположению. В сравнении с описанными выше включениями фосфатов отмечается еще более резкое преобладание лантана над церием (в 4—6 раз). По трещинкам бритолит замещается редкоземельным силикатом, содержащим 36.5—41.3 мас.% РЗЭ и до 6.3 мас.% CaO. Его состав показан в табл. 3 (ан. 11—14). Недостаток суммы в минерале предположительно обусловлен присутствием воды.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как уже было отмечено, особенностью бритолита Мушугайского месторождения является высокое содержание CaO и P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и соответственно пониженное — РЗЭ и SiO<sub>2</sub>. В изученном нами минерале соотношение атомных количеств РЗЭ и CaO приближается к 1 : 1, хотя, согласно мнению Александровой и соавторов (1966), это соотношение не опускается ниже 3 : 2. Столь высокие содержания CaO и P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в бритолитах не могут быть отнесены к числу исключительных. Подобные содержания отмечены в редкоземельно-апатит-магнетитовых рудах одного из месторождений Сибири (Онтюев, 1984), еще более высокие — в карбонатитах месторождения Ока (Roeder e. a., 1987). Во всех известных нам случаях это связано с замещением SiO<sub>2</sub> на P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Существуют две точки зрения на степень изоморфного замещения [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> и [PO<sub>4</sub>]<sup>3-</sup> в структуре бритолита. Одни исследователи указывают на наличие разрыва смешимости в составе бритолит—апатит, другие допускают непрерывность такого ряда (Burt, 1989), ссылаясь на существование редкоземельных апатитов, характеризующихся одновременно повышенным содержанием SiO<sub>2</sub>. Вместе с тем высокие содер-



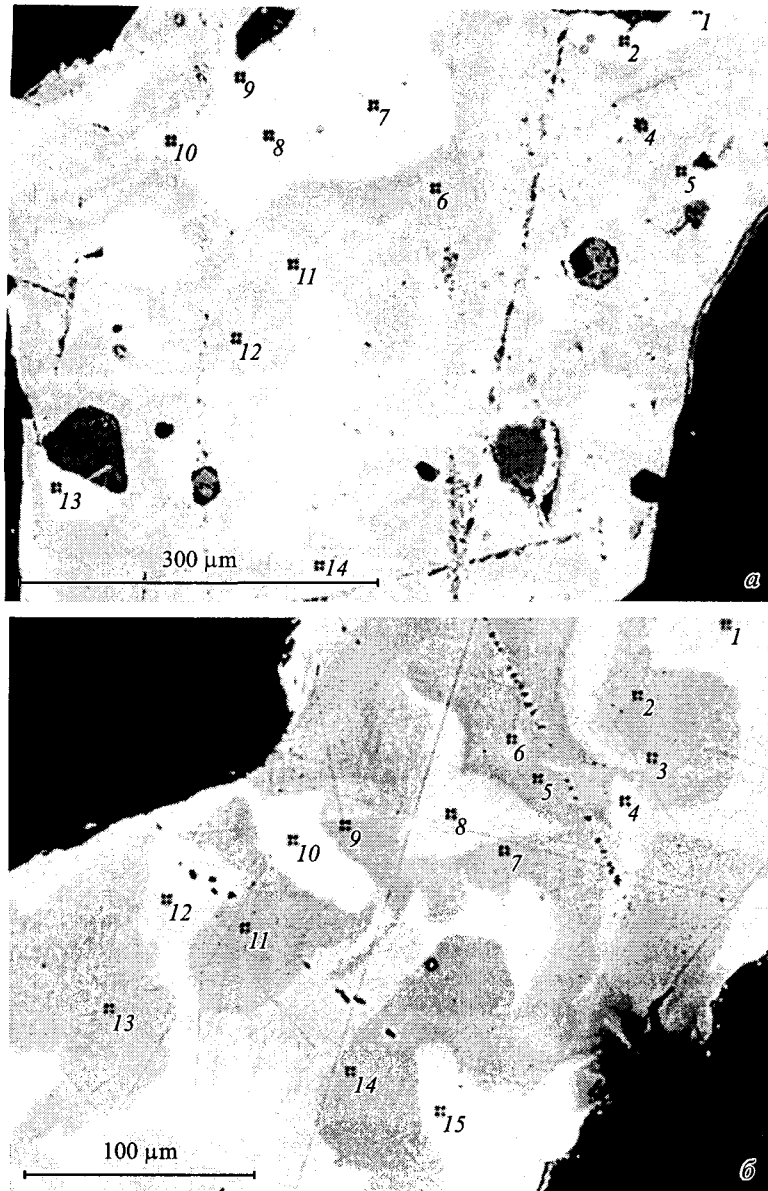


Рис. 3. Неоднородность состава зерен апатита. Светлые участки соответствуют фазам с максимальным содержанием РЗЭ и  $\text{SiO}_2$ .

*a* — зерно ар-3-7, *б* — зерно ар-13 (табл. 4).

Fig. 3. Heterogeneity of apatite composition; light areas correspond to phases with maximum contents of REE and  $\text{SiO}_2$ : *a* — ap-3-7 grain, *б* — ap-13 grain.

жания редкоземельных элементов в апатите, установленные в некоторых месторождениях, оцениваются неоднозначно. В числе возможных причин таких концентраций РЗЭ рассматривается возможность присутствия в апатитах включений редкоземельных минералов (Hogarth, 1989). Примером высоких содержаний РЗЭ является апатит Мушугайского месторождения (Баскина и др., 1976; Васильева и др., 1978; Самойлов и др., 1984; Онтоев, 1979). Высокие концентрации РЗЭ в апатите этого месторождения

Таблица 4

## Вариации химических составов в монокристалльных зернах апатита, мас. %

## Variations in chemical compositions of monomineral grains of apatite, wt %

№ спектра	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	CaO	SrO	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F	ΣTR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Зерно ap 5-7 (рис. 3, а)											
1	2.10	38.14	0.85	50.01	1.29	1.19	2.82	0.0	0.63	3.86	4.64
2	2.83	36.71	1.14	49.39	1.23	1.94	4.0	0.52	1.10	3.74	7.56
3	1.63	40.61	1.10	53.17	1.38	0.80	1.70	0.0	0.92	5.43	3.42
4	1.44	39.79	0.90	51.17	1.27	0.87	1.87	0.0	0.72	3.58	3.46
5	3.43	34.53	1.26	47.13	1.24	2.12	4.64	0.65	1.75	3.43	9.16
6	1.28	39.65	0.97	51.06	1.35	0.73	1.52	0.0	0.79	4.68	3.04
7	2.31	37.61	0.76	49.47	1.14	1.61	2.79	0.0	1.07	3.83	5.47
8	3.34	35.56	1.26	47.57	1.42	1.88	5.0	0.91	1.70	4.04	9.49
9	3.92	35.25	1.30	47.06	1.22	2.65	5.14	0.62	1.74	3.58	10.15
10	0.39	41.11	1.69	51.87	1.14	0.0	1.30	0.51	0.65	5.63	2.46
11	3.63	36.11	1.01	47.10	1.27	2.41	4.90	0.86	1.79	3.95	9.96
12	1.48	39.52	1.09	51.20	1.42	1.14	2.10	0.0	0.76	4.88	4.0
13	2.31	37.38	0.97	49.72	1.34	1.64	3.15	0.51	1.03	4.38	6.33
14	3.71	33.87	1.46	46.87	1.16	1.83	3.88	0.0	1.81	4.24	7.52
Зерно ap -13 (рис. 3, б)											
1	2.27	38.54	1.15	50.25	1.28	1.81	2.96	0.0	0.94	3.65	5.71
2	1.81	39.29	1.01	50.96	1.39	1.50	2.46	0.0	0.96	4.10	4.92
3	2.22	38.56	1.22	50.52	1.29	1.16	2.35	0.0	1.02	3.68	4.53
4	4.97	33.05	1.53	45.85	1.39	2.96	6.52	0.0	1.86	3.05	11.34
5	1.78	39.07	1.00	51.08	1.36	1.23	2.46	0.0	0.92	3.62	4.61
6	4.53	36.01	1.49	48.55	1.37	2.68	5.89	0.0	1.90	3.47	11.07
7	1.98	38.55	1.12	50.94	1.27	1.25	2.49	0.0	0.57	3.12	4.31
8	2.26	38.65	1.02	51.39	1.25	1.31	3.05	0.0	0.96	4.58	5.32
9	1.68	40.01	0.82	51.64	1.31	1.0	2.24	0.0	1.12	3.79	4.36
10	4.49	33.90	1.79	46.13	1.53	2.96	5.65	0.0	2.09	3.22	10.70
11	1.73	39.72	0.93	51.82	1.49	1.04	2.20	0.0	0.0	3.83	3.24
12	2.45	38.36	1.26	50.09	1.24	1.19	2.73	0.0	1.28	4.22	5.20
13	1.87	39.72	0.93	51.15	1.55	1.35	2.26	0.0	0.79	4.13	4.40
14	1.72	38.99	0.92	51.18	1.30	1.31	2.44	0.0	0.97	4.12	4.72
15	3.45	35.42	1.39	47.97	1.70	1.97	4.46	0.0	1.47	3.48	7.90

подтвердились и нашими исследованиями. Одновременно методом электронной рас-  
тровой микроскопии мы провели изучение однородности состава зерен апатита этого  
месторождения с целью обнаружения включений редкоземельных минералов. На  
изображениях в обратно отраженных электронах видно, что апатит, хотя и неодноро-  
ден по составу, все же в нем отсутствуют минеральные включения, содержащие тяже-  
лые элементы. В апатите редко встречаются включения бастнезита. В участках нало-  
женных процессов вместе с кальцитом, доломитом и флюоритом происходило обра-  
зование синхизита и паризита. За счет апатита образовалась также ассоциация  
кальцита и монацита. В виде мелких округлых включений в апатите присутствует бар-  
рито-целестин. Электронно-микроскопическое изучение апатита выявило присутст-  
вие в нем участков с весьма неравномерным распределением элементов. Они незако-  
номерно распределены в пределах зерен (рис. 3 а, б). Анализы этих участков, пред-  
ставленные в табл. 4, свидетельствуют об одновременной обогащенности апатита  
РЗЭ (до 11.34 мас.%) и кремнеземом (до 4.97 мас.%).

Табл. 5, составленная выборочно из анализов апатита с содержаниями РЗЭ от пер-  
вых единиц до 16.14 мас.%, отчетливо показывает прямую связь количеств РЗЭ с

## Химические составы апатита Мушугайского месторождения, мас. %

## Chemical composition of apatites of Mushugai deposit, wt %

Анализ	SiO <sub>2</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	SrO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F	Сумма	ΣTR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	0.78	51.80	0.12	0.41	41.48	0.79	0.63	0.69	0.52	0.0	3.75	100.95	1.84
2	1.07	51.11	0.13	0.61	40.20	1.23	0.63	0.64	0.55	0.0	3.90	100.08	1.82
3	2.89	50.62	0.16	0.66	35.71	1.89	1.24	1.38	0.77	0.34	3.23	98.90	3.73
4	2.21	50.96	0.19	0.46	38.08	1.85	1.02	1.19	0.74	0.32	4.28	101.40	3.27
5	4.03	47.73	0.13	0.34	34.50	1.76	2.35	3.52	1.34	0.64	3.26	99.65	7.85
6	4.11	47.51	0.17	0.49	34.83	1.71	2.46	3.62	1.34	0.64	2.54	99.62	8.06
7	4.10	47.43	0.14	0.53	33.95	2.02	2.63	4.09	1.41	0.63	2.60	99.68	8.76
8	4.06	47.97	0.18	0.35	34.93	1.92	2.63	3.74	1.43	0.48	2.97	100.72	8.28
9	4.14	47.89	0.19	0.34	34.49	1.78	2.55	3.47	1.18	0.66	3.00	99.84	7.86
10	4.90	44.29	He опр.	0.45	33.81	0.96	3.30	6.78	1.90	0.41	He опр.	96.8	12.39
11	5.10	44.16	» »	0.37	33.82	0.99	3.9	6.82	2.04	0.41	» »	97.30	12.86
12	4.76	45.78	0.38	1.08	33.42	2.21	2.59	5.82	1.73	0.0	» »	97.77	10.14
13	4.48	45.60	He опр.	1.32	33.96	1.77	2.93	6.05	2.23	0.0	4.97	103.32	11.2
14	4.97	45.85	» »	1.39	33.05	1.53	2.96	6.52	1.86	0.0	4.97	101.19	11.34
15	5.0	44.92	0.0	1.72	32.40	1.16	2.84	6.30	2.02	0.0	He опр.	96.36	11.16
16	6.65	42.64	0.0	0.88	30.47	1.50	3.37	8.11	2.88	0.66	» »	97.55	15.42
17	7.80	42.36	He опр.	1.62	30.61	1.67	4.28	8.73	2.18	0.95	3.46	102.66	16.17

Примечание. Анализы расположены по мере увеличения концентраций РЗЭ и SiO<sub>2</sub>.

уровнем концентрации кремнезема, который в свою очередь имеет отрицательную корреляцию с кальцием и фосфором. В пробах апатита с высокими содержаниями РЗЭ заметно ниже нормативного содержания P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и постоянно присутствует SO<sub>2</sub> (достигающее 7 мас. %). Это составляет 25—35 % бритолитового минала. Аналогично этому в апатите массива Илимауссак также установлено до 25 % бритолитового минала (Ronsho e. a., 1989). В апатите, образовавшемся в результате перекристаллизации ранней генерации, отмечается синхронное уменьшение содержаний РЗЭ и кремнезема, увеличение фосфора и кальция. Именно в этих участках появляются новообразования перьерита.

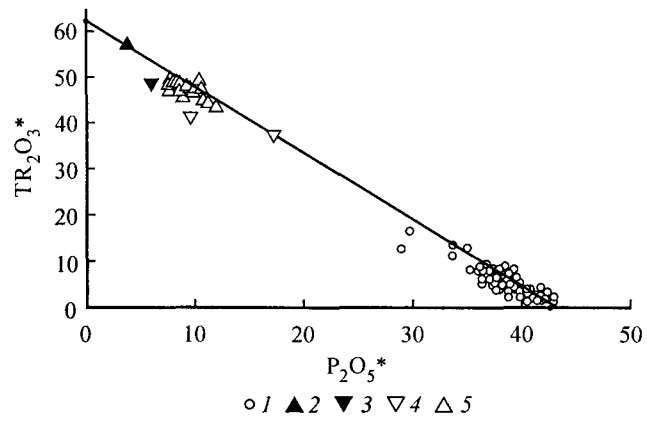
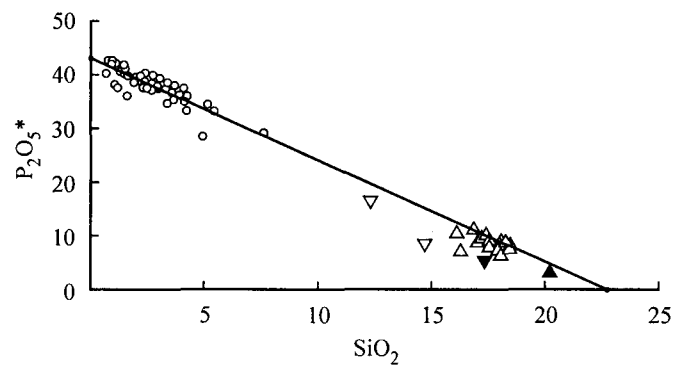
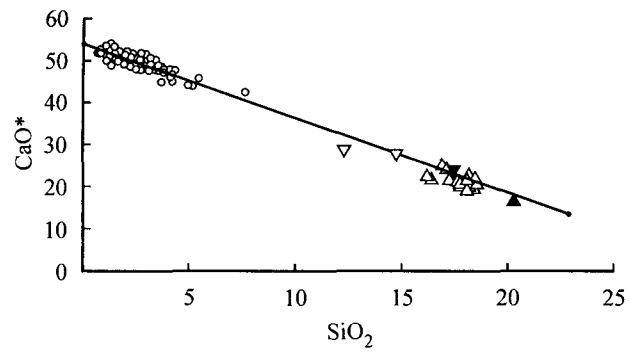
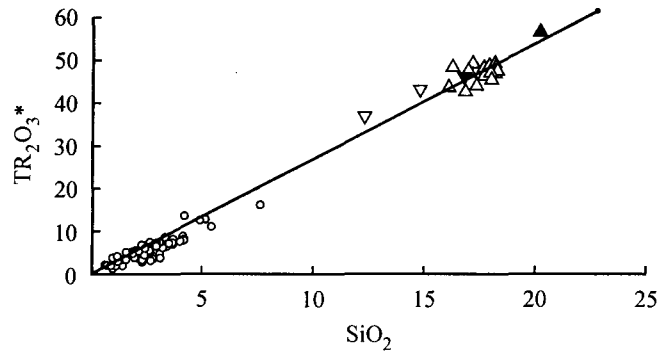
Высокие содержания РЗЭ в апатите, обусловленные присутствием бритолитового минала (Мушугай, Илимауссак), с одной стороны, и существование бритолита с содержанием 25—35 % апатитового минала, с другой — позволяют предполагать существование непрерывного изоморфного ряда между этими двумя минералами. На графиках отношений содержаний РЗЭ, SiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и CaO (рис. 4) достаточно отчетливо просматривается единый тренд, соединяющий составы бритолита и высококремнеземистые редкоземельные апатиты. При этом уровень концентрации РЗЭ в апатитах коррелирует с содержанием кремнезема (прямая связь) и кальция (обратная связь). На графиках линейность соотношения атомных количеств кремнекислоты и суммы ред-

Рис. 4. Графики отношений содержаний главных компонентов (мас. %) в бритолите и апатите.

В группу TR включены Th, Zr, Al и Fe<sup>+3</sup>, в группу кальция — Sr, Mn, Mg в группу, фосфора — SO<sub>4</sub>.

1 — апатиты Мушугайского месторождения, в том числе данные (Васильева и др., 1978) и (Buhn e. al., 2001); 2 — бритолит из массива Бурпала (Андреев и др., 1969); 3 — бритолит из редкоземельно-apatит-магнетитовых руд (Онтоев, 1984); 4 — бритолиты из месторождений Ока и Ока-2 (Hughson e. a., 1964); 5 — бритолит Мушугайского месторождения. Линии на графиках соответствуют теоретическому составу минерала.

Fig. 4. Plots of ratios between contents of major components (wt. %) in britolites and apatites. Th, Zr, Al and Fe<sup>+3</sup> are included in the REE group; Sr, Mn, Mg — in calcium group, SO<sub>4</sub> — in phosphorus group.



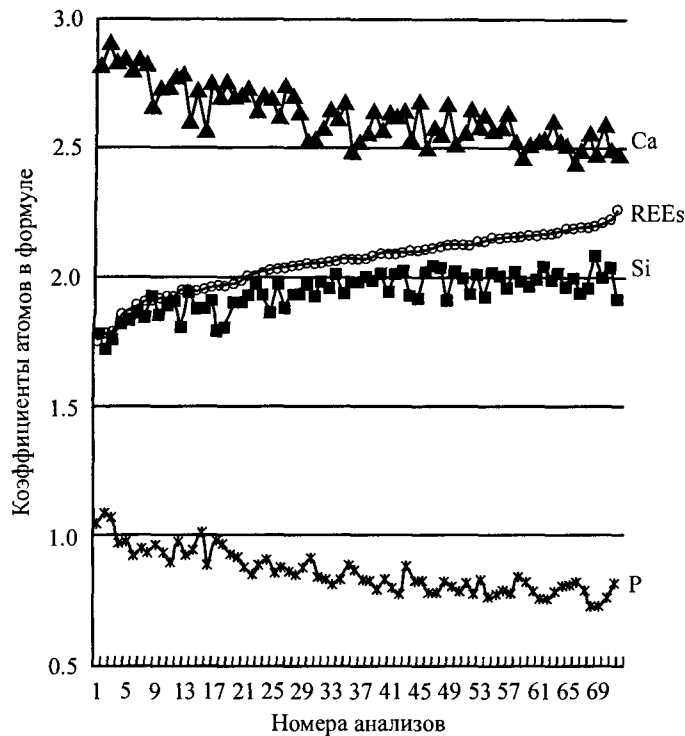


Рис. 5. Изменчивость содержаний кремния, кальция и фосфора в зернах бритолиита Мушугайского месторождения, ранжированных по содержаниям РЗЭ.

Fig. 5. Variations of Si, Ca and phosphorus contents in grains of bristolite from Mushugai deposit, ranged along the REE contents.

ких земель не нарушается. Тренд, составленный по 72 анализам бритолиита, ранжированным с учетом содержаний РЗЭ, наглядно иллюстрирует эту тенденцию (рис. 5).

Полученные результаты подчеркивают необходимость систематизации известных данных по составам бритолиита и редкоземельного апатита, которые позволят дать ответ на вопрос о существовании или отсутствии разрыва смесимости между двумя минералами. Решению этой проблемы будет способствовать дальнейшее более детальное изучение неординарного по составу апатита Мушугайского месторождения (Андреев, Хубанов, 2005).

#### Список литературы

- Александрова М. Т., Гинзбург А. И., Куприянова И. И., Сидоренко Г. А. Редкоземельные силикаты. Геология месторождений редких элементов, 1996. Вып. 26. 221 с.
- Андреев Г. В., Куприянова И. И., Дорофеева К. А. Бритолиит из метасоматических пород щелочно-го массива Сибири // ЗВМО. 1969. Вып. 2. С. 232—234.
- Андреев Г. В., Хубанов В. Б. Химический состав главных минералов руд месторождения «Апатитовое» Мушугайского рудного узла (Монголия) // ЗРМО. 2005. № 2. С. 52—57.
- Баскина В. А., Волчанская И. К. Новый тип редкоземельного оруденения в Южной Монголии, связанный с щелочными вулканитами // Докл. АН СССР. 1976. Т. 228. № 3. С. 670—672.
- Васильева З. В., Волчанская И. К., Онтоев Д. О., Борисовский С. Е., Яковлевская Т. А. О редкоземельном зональном апатите из Южной Монголии // Изв. АН СССР. 1978. № 2. С. 143—148.
- Канакин С. В., Карманов Н. С., Лапина М. Н. Алгоритм учета фона в рентгеноспектральном микроанализе с волновой дисперсией. III Всероссийская и VI Сибирская конференция по рентгено-спектральному анализу. Иркутск, 1998. С. 66.
- Карманов Н. С., Канакин С. В., Рипп Г. С. Исследование состава минералов РЗЭ и ЭПГ методом РСМА в присутствии спектральных наложений. Геология, геохимия и геофизика на рубеже XX и XXI веков. Матер. Всероссийской научн. конф. РФФИ СО РАН. Иркутск, 2002. С. 261—262.

- Коваленко В. И., Коваль П. В.* Эндогенные редкоземельные и редкометалльные рудные формации Монголии. Эндогенные рудные формации Монголии. М.: Наука, **1984**. С. 50—74.
- Коваленко В. И., Ярмолюк В. В., Самойлов В. С.* Новые рудные проявления и металлогенические провинции Монголии // Эволюция геологических процессов и металлогения Монголии. Тр. Сов.-Монг. экспед. М.: Наука, **1990**. Вып. 49. С. 187—213.
- Онтоев Д. О., Лувсанданзан Б., Гундсамбу Ц.* Геологическое строение и эндогенная минерализация Мушугайского фтор-редкоземельного месторождения (МНР) // Геология рудных месторождений. **1979**. № 3. С. 27—42.
- Онтоев Д. О.* Геология комплексных редкоземельных месторождений. М.: Наука, **1984**. 189 с.
- Самойлов В. С., Иванов В. Г., Коваленко В. И., Смирнова Е. В.* Редкоземельно-апатитовые и редкоземельно-свинцовые руды комплекса Мушугай-Худук (Южная Монголия). Эндогенные рудные формации Монголии. М.: Наука, **1984**.
- Buhn B., Wall F., Le Bas M. I.* Rare-earth element systematics of carbonatitic fluorapatites and their significance for carbonatites magma evolution // *Contrib. Miner. Petrol.* **2001**. Vol. 141. P. 572—591.
- Burt D. M.* Compositional and phase relations among Rare Earth Element Minerals // *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements. Reviews in Mineralogy.* **1989**. Vol. 21. P. 259—307.
- Gerel O., Munkhtsengel B., Enkhtuvshin H.* Mushugai Khudag and Bayan Khoshuu complexes in South Mongolia: An example of potassic magmatism with carbonatites. Extended Abstracts of 11th IAGOD Quadrennial Symposium and Geocongress. Windhoek. Namibia, **2002**.
- Gu J., Chao I. Y., Tang S.* A new mineral — Fluobritolite(Ce) // *J. Wuhan University of Technology.* **1994**. N 9(3). P. 9—14.
- Higarth D. D.* Pyrochlore, apatite and amphibole: distinctive minerals in carbonatites. Carbonatites: Genesis and Evolution. London: Unwin Hyman, **1989**. P. 105—148.
- Hughson M. R., Sen Gupta J. J.* A thorian intermediate member of the britholite-apatite series // *Amer. Miner.* **1964**. Vol. 49. P. 937—951.
- Roeder P. L., MacArthur D., Xin-Pei Ma, Palmer Y. R., Mariano A. N.* Catodoluminescence and microprobe study of rare earth elements in apatite // *Amer. Miner.* **1987**. Vol. 72. P. 801—811.
- Ronsbo I. Y.* Coupled substitutions involving REEs and Na and Si in apatites in alkaline rocks from the Jlimaussag intrusion, South Greenland, and the petrological implications // *Amer. Miner.* **1989**. Vol. 74. P. 896—901.

Поступила в редакцию  
15 июня 2004 г.