

- lations to chalcopyrite and talnakhite // Amer. Miner. 1972. Vol. 57, N 5/6. P. 689–708.
17. *Caye R., Laurent Y., Picot P., Levy C.* La hochartite, Ag_2FeSnS_4 , une nouvelle espèce minérale // Bull. Soc. franç. minér. et cristallogr. 1968. Vol. 91, N 4. P. 383–387.
 18. *Francotte J., Morean J., Ottenburgs R., Lévy C.* La briartite, $Cu_2(Fe, Zn)GeS_4$, une nouvelle espèce minérale // Ibid. 1965. Vol. 88, N 3. P. 432–437.
 19. *Hall S.R., Szymanski J.T., Stewart J.M.* Kesterrite, $Cu_2(Zn, Fe)SnS_4$ and Stannite, $Cu_2(Fe, Zn)SnS_4$, structurally similar but distinct minerals // Canad. Miner. 1978. Vol. 16, pt 2. P. 131–137.
 20. *Harris D.C., Roberts A.C., Thorpe R.I.* Kidcreekite, a new mineral from the Kidd Creek Mine, Timmins, Ontario and from the Campbell Oreboddy, Bisbee // Ibid. 1984. Vol. 22, pt 2. P. 227–232.
 21. *Johan Z., Picot P.* La pirquitasite, Ag_2ZnSnS_4 , un nouveau member do groupe de la Stannite // Bull. Miner. 1982. Vol. 105, N 3. P. 229–234.
 22. *Kato A.* Sakuraiite, a new mineral // Amer. Miner. 1968. Vol. 53, N 7/8. P. 1421.
 23. *Kato A., Fujiki Y.* The occurrence of stannoidites from the xenothermal ore deposits of the Akenobe, Ikuno, and Tada Mines, Hyogo Prefecture, and the Fukoku Mine, Kyoto Prefecture, Japan // Miner. J. 1969. Vol. 5, N 6. P. 417–433.
 24. *Kissin S.A., Owens D.R., Roberts W.L.* Cernyite, a copper – cadmium tin sulfide with the Stannite-structure // Canad. Miner. 1978. Vol. 16, pt 2. P. 139–146.
 25. *Lee M.S., Takenouchi S., Imai H.* Syntheses of stannoidite and mowsonite and their genesis in ore deposits // Econ. Geol. 1975. Vol. 70, N 4. P. 834–843.
 26. *Lévy C.* Contribution à la mineralogie des sulfures de cuivre du type Cu_3XS_4 // Mem. Bur. rech. géol. et minières. 1967. Vol. 54, N 3. P. 178.
 27. *Markham N., Lawrence L.* Mawsonite, a new copper-iron-tin sulfide from Mt. Lyell, Tasmania and Tingha, New South Wales // Amer. Miner. 1965. Vol. 50, N 7/8. P. 905.
 28. *Moh G.H., Ottemann J.* Neue Untersuchungen an Zinnkiesen und Zinnkiesverwandten // Neues Jb. Mineral. Abh. 1962. Bd. 99, N 1. S. 1–28.
 29. *Moh G.H.* Sulfosalts: Observations and Descriptions, Experiments and applications // Ibid. 1984. Bd. 150, N 1. S. 25–64.
 30. *Ramdohr P.* Zum Zinnkiesproblem // Abh. Preuss. Akad. Wiss. Math. Natur. Kl. 1944. N 4. S. 1–20.
 31. *Ramdohr P.* Die Erzminerale und ihre Verwachsungen. B.: Acad.-Verl., 1975. 1278 S.
 32. *Schäfer W., Nitsche R.* Tetrahedral quaternary chalcogenides of the type $Cu_2-II-IV-S_4(Se_4)$ // Mater. Res. Bull. 1974. Vol. 9. P. 645–654.
 33. *Springer G.* Electroprobe analyses of stannite and related tin minerals // Miner. Mag. 1968. Vol. 36, N 284. P. 1045–1051.
 34. *Sugaki A., Shima H., Kitakaze A., Herada H.* Isothermal Phase Relations in the System Cu–Fe–S. Under Hydrothermal Conditions at 350°C and 300°C // Econ. Geol. 1975. Vol. 70, N 4. P. 804–823.
 35. *Szymanski J.T.* The crystal structure of mowsonite, $Cu_6Fe_2SnS_8$ // Canad. Miner. 1976. Vol. 14. P. 529–535.
 36. *Terziev G.I.* Hemusite – a complex copper-tin – molybdenum sulfide from the Chelopech ore Deposit, Bulgaria // Amer. Miner. 1971. Vol. 56, N 11. P. 1847–1854.
 37. *Wang N.* Investigation of synthetic rhodostannite, $Cu_2FeSn_3S_8$ // Neues Jb. Mineral. Monatsh. 1975. H. 4. S. 166–171.
 38. *Yamanaka T., Kato A.* Mössbauer effect study of ^{57}Fe and ^{119}Sn in stannite, stannoidite, and mawsonite // Amer. Miner. 1976. Vol. 61, N3/4. P. 260–266.

УДК 549 : 55 : 550.4

М.Д. ДОРФМАН, А.И. ГОРШКОВ, Г.Н. НЕЧЕЛЮСТОВ, Г.О. ПИЛОЯН

ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ В КОРЕ ВЫВЕТРИВАНИЯ АПАТИТОВЫХ ПОРОД НА МУШУГАЙ-ХУДУКЕ В МОНГОЛИИ

На территории северо-западной части Южно-Гобийского аймака, в районе сомона Мандал-Обо на юге Монголии, развит комплекс позднемезозойских пород Мушугай-Худука [8]. В его строении участвуют щелочные эффузивы, субвулканические интрузивные и эффузивные породы (нефелиновые меланолейцититы, меланонэфелиниты, трахиты, фенолиты, трахиодациты, щелочные и нефелиновые сиениты, шонкинит-порфиры и др.), силикатные и карбонатно-силикатные пирокласты, магнетит-апатитовые, апатитовые породы, минерализованные зоны брекчий и тесно связанная с ними серия карбонатитов и других рудоносных пород [1]. Мы рассмотрим лишь апатитовую породу, по которой развивается своеобразная кора выветривания (выделены два типа

коры: площадная франколит-фосфат-редкоземельная и линейная гипсовая), геохимические особенности гипергенного минералообразования.

В настоящее время климат района Мушугай-Худука резко континентальный. Характерной его особенностью являются почти постоянно дующие ветры западного направления, часто переходящие в песчаные бури. Зима длительная, холодная и почти бесснежная с температурой воздуха от -33 до -36°C . Весна непродолжительная, сравнительно сухая, с большими колебаниями температуры воздуха и резко меняющейся погодой. Лето знойное (до 40°C), с редкими, но сильными ливневыми дождями. Влажность небольшая, испаряемость интенсивная.

По-видимому, изменение современного климата Южного Гоби по сравнению с прошлым ($Q_1, Q_2?$) сказалось лишь в уменьшении влажности. На это указывают сохранившиеся в изобилии сайры с глубокими руслами сухих рек. Процесс выветривания и окисления, начавшийся, вероятно, в четвертичное время, привел в конечном итоге к образованию на Мушугай-Худуке редкоземельно-фосфатной коры выветривания.

АПАТИТОВАЯ ПОРОДА

Апатитовая порода выделяется среди рыхлых четвертичных отложений горой, размер которой 50×20 м при высоте около 10 м (рис. 1). Порода бурого цвета, трахитоидного облика, вызванного линейной ориентировкой игольчатых кристаллов апатита. Западный склон ее крутой и скальный. В направлении к востоку, примерно со срединной части, поверхность породы сглажена и полого опускается почти до самого подножия. В продольном разрезе выделяются две вершинки, отделенные на водоразделе седловиной. На одной из них — небольшая, до 2 м длиной, крутопадающая титаномагнетитовая жила мощностью 18–20 см, интенсивно гематитизированная. Выход крупного титаномагнети-

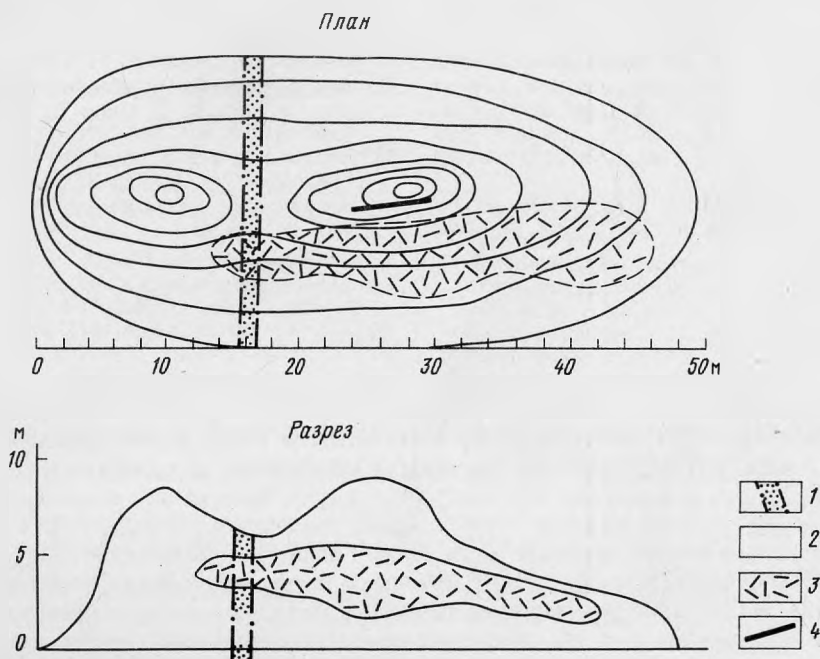


Рис. 1. Кора выветривания на апатитовых породах Мушугай-Худука

1 — линейная кора выветривания, выполненная снежно-белым плотного сложения гипсом; 2 — площадная кора выветривания, состоящая из реликтов зерен апатита, сцементированных кальциевым рабдофаном, сванбергитом, лимонитом, франколитом; 3 — участки максимального развития дюфренита в смеси с длинношестоватым рыхлым гипсом; 4 — титаномагнетитовая окисленная жила

тового тела наблюдается с северного конца горы. В нем в результате распада в направлении октаэдрической "спайности" выделяются пластины ильменита и магнетита. В дальнейшем магнетит замещается маггемитом, который, как и магнетит, в гипергенных условиях переходит в гематит [4].

Апатитовая порода, генетически связанная с массивом сиенит-порфиров, приурочена к его эндо- и экзоконтактовым участкам. По данным буровой разведки, это крутопадающее штокообразное тело. Между апатитовым телом и сиенит-порфиром в экзоконтакте последнего, по данным В.С. Самойлова, существует переходная зона мощностью до 6–8 м с акцессорной вкрапленностью апатита. В ней широко проявлены небольшие, в несколько сантиметров, шпироподобные прожилковые обособления, богатые апатитом. Вмещающий апатитовые породы сиенит-порфир до глубины 45 м интенсивно дезинтегрирован. Глубже наблюдается обильная мелкая вкрапленность пирита. В интервале 55–58,2 и 61,2–68,2 м вскрыты два крупных мономинеральных участка апатитовых пород, содержащих рассеянную вкрапленность пирита и одиночные чешуйки флогопита. В интервале 86–102 м, в интерстициях апатитового агрегата, встречается небольшое количество полевого шпата. Здесь же постоянно присутствуют бастнезит? (или паризит?), барит, замещающийся целестином, прожилки кальцита и халцедона.

Апатитовое тело, вскрытое разведочной канавой с северного склона горы, оказалось под наносами менее ожелезненным и без следов замещения франколитом, типичным минералом самой верхней обнаженной части площадной коры выветривания. Здесь же установлены небольшие гнезда синего флюорита в поперечнике до 30–35 см и крупные чешуйки флогопита размером 1–1,5 см.

ПЕРВИЧНЫЙ КОМПЛЕКС МИНЕРАЛОВ АПАТИТОВЫХ ПОРОД

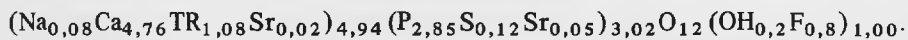
Среди первичного комплекса минералов почти мономинеральной апатитовой породы встречаются мелковкрапленный пирит, одиночные чешуйки флогопита, иногда небольшие скопления флюорита. С поздней наложенной гидротермальной деятельностью связаны бастнезит?, барит, целестин и кальцит. В настоящей статье при описании вещественного состава породы остановимся лишь на некоторых минералах, принимающих участие в процессе формирования коры выветривания. Основными методами исследования были электронно-зондовый, электронно-микроскопический, рентгеновский и оптический.

АПАТИТ

Апатит образует удлинено-призматические кристаллы или зерна изометрической формы размером 0,2–0,5 мм. Отдельные кристаллы достигают 10 мм длиной и часто завершаются хорошо образованной гексагональной пирамидой. Минерал часто обнаруживает зональное строение. Апатит буровато-желтого цвета, прозрачный. Показатели преломления: $n_g = 1,645$, $n_p = 1,642$.

Результаты анализа, полученные на микроанализаторе "JCHA-733", приведены в табл. 1. В составе апатита установлены редкие земли существенно цериевой группы (Ce, La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy), сера и кремний. Распределение основных компонентов в минерале, как это видно из табл. 1, неравномерное. В то же время между содержанием Ca, P, TR, Si и S существует определенная зависимость: с увеличением содержания Ca и P уменьшается содержание TR, Si, S.

Анализ, рассчитанный по методике И.Д. Борнеман-Старынкевич [1], привел к следующей кристаллохимической формуле (табл. 2):



В минерале широко распространен гетеровалентный тип изоморфизма [2]. Компенсация избыточных положительных валентностей при замещении кальция редкими землями может быть достигнута по двум схемам: $2\text{Ca}^{2+} \leftarrow \text{TR}^{3+} \text{Na}^+$; $\text{Ca}^{2+} \text{P}^{5+} \leftarrow \text{TR}^{3+} \text{Si}^{4+}$. Присутствие серы можно объяснить изоморфным замещением по схеме $2\text{P}^{5+} \leftarrow \text{Si}^{4+} \text{S}^{6+}$.

Т а б л и ц а 1

Химический состав апатита (ан. 1–6) и минерала группы рабдофана (ан. 7–9)

Номер анализа	Na ₂ O	SrO	CaO	FeO	Al ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃
1	0,5	0,4	50,9	0,07	0,08	0,8	1,5	0,2	0,8	0,1
2	0,4	0,4	51,5	0,07	0,08	0,7	1,5	0,2	0,8	0,1
3	0,3	0,3	48,4	0,1	0,08	2,3	4,1	0,5	1,3	0,3
4	0,3	0,5	47,8	0,1	0,08	2,3	4,4	0,5	1,4	0,3
5	0,2	0,5	48,2	0,07	0,08	2,0	4,0	0,4	1,1	0,2
6	0,1	0,5	47,6	0,1	0,08	2,5	4,6	0,5	1,3	0,3
7	0,3	2,2	8,5	Не ан.	Не ан.	10,3	25,4	1,8	6,5	0,8
8	0,3	2,2	8,6	"	"	10,2	25,2	1,9	6,4	0,8
9	0,3	2,5	8,4	"	"	10,1	25,0	2,0	6,7	0,7

Примечание. Условия анализа: микроанализатор "JXA-733", ускоряющее напряжение 15 кВ, ток зонда 10–15 мА, а при анализе на фтор – 20–25 нА; стандарты: альбит (на Na, Si), стилвеллит (на Ce, La), альмандин (на Fe), барит (на Ba, S); синтетические соединения AlPO₄ (на Al, P), PrP₅O₁₄ (на Pr), NdP₅O₁₄ (на Nd), SmP₅O₁₄ (на Sm), CsGdP₄O₁₂ (на Gd), CsDyP₄O₁₂ (на Dy), Ho₂O₃ (на Ho), SrMoO₄ (на Sr), CaF₂ (на F). Аналитические линии: K_α – на F, Na, Ca, Fe, Al, Si, S, P; L_α – на La, Ce, Dy; L_β – на Pr, Nd, Sm, Gd, Ho. Пересчет относительных интенсивностей на концентрации проводился по программе ZAF на ЭВМ "ЕС-1022", а на F – по программе CZAFM матобеспечения микроанализатора "JXA-733". При определении содержания гадолиния учитывалось наложение аналитической линии HoL_α на GdL_β. Уран, торий и иттрий не обнаружены. Содержание церия в кальциевом рабдофане приведено из расчета нахождения его в этом минерале в четырехвалентной форме.

Номер анализа	Gd ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SiO ₂	SO ₃	F	F=O ₂	Сумма
1	Не ан.	Не ан.	Не ан.	38,6	1,4	0,8	3,8	1,6	98,2
2	"	"	"	38,5	1,2	0,7	3,6	1,5	98,1
3	"	"	"	31,3	5,1	3,6	3,5	1,5	99,6
4	"	"	"	29,6	5,9	3,8	3,6	1,5	99,0
5	0,3	0,1	< 0,08	30,2	5,4	3,7	3,7	1,6	98,3
6	0,2	0,1	< 0,08	30,3	5,8	3,9	3,7	1,6	99,9
7	0,5	0,7	0,1	28,4	< 0,07	2,2	0,7	0,3	88,1
8	0,4	0,7	0,1	28,4	< 0,07	2,4	0,6	0,2	88,6
9	0,4	0,7	0,1	28,3	< 0,07	1,9	0,6	0,2	87,6

БАСТНЕЗИТ?

Постоянный спутник апатитовой породы – карбонат редких земель, условно названный бастнезитом. Размеры частиц минерала настолько мелки, что выделить их для микронзондового анализа не представилось возможным. Минерал находится в межзерновом пространстве апатитового агрегата, где образует призматические или тонкоигольчатые кристаллы (рис. 2). В составе минерала установлены только редкие земли, фтор и небольшое количество кальция, полностью отсутствуют фосфор и сера. Если учесть, что в продуктах гидротермальной деятельности принимает участие небольшое количество кальцита в виде тонких прожилков, т.е. в растворах присутствовала углекислота, то вероятность образования карбоната редких земель типа паризита–бастнезита вполне вероятна.

Таблица 2

Коэффициенты кристаллохимических формул апатита (ан. 1–6) и минерала группы рабдофана (ан. 7–9)

Элементы	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Na	0,085	0,068	0,052	0,052	0,035	0,017	0,023	0,023	0,023
Sr	0,020	0,020	0,015	0,026	0,026	0,026	0,050	0,050	0,058
Ca	4,760	4,813	4,609	4,592	4,642	4,564	0,354	0,356	0,354
La	0,026	0,022	0,0754	0,076	0,066	0,082	0,148	0,146	0,148
Ce	0,048	0,048	0,133	0,144	0,132	0,151	0,345	0,340	0,344
Pr	0,006	0,006	0,016	0,016	0,013	0,016	0,026	0,027	0,029
Nd	0,025	0,025	0,041	0,045	0,035	0,042	0,090	0,088	0,095
Sm	0,003	0,003	0,009	0,009	0,006	0,009	0,011	0,011	0,010
Gd	—	—	—	—	—	—	0,006	0,005	0,005
Dy	—	—	—	—	—	—	0,009	0,009	0,009
Ho	—	—	—	—	—	—	0,001	0,001	0,001
Сумма	4,973	5,005	4,952	4,967	4,966	4,923	1,063	1,056	1,076
P	2,852	2,843	2,355	2,247	2,298	2,295	0,935	0,930	0,944
S	0,052	0,046	0,240	0,256	0,250	0,262	0,065	0,070	0,056
Si	0,122	0,105	0,453	0,529	0,485	0,519	—	—	—
Сумма	3,026	2,994	3,048	3,032	3,033	3,076	1,000	1,000	1,000
F	1,049	0,993	0,984	1,021	1,050	1,047	0,070	0,090	0,070
H ₂ O	—	—	—	—	—	—	1,550	1,550	1,630
Сумма валентных катионов	25,029	24,957	25,150	25,045	25,057	25,220	8,149	8,126	8,170

№ п/п	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy	Ho	Кристаллохимическая формула
1	23,5	44,1	5,9	23,6	2,9	—	—	—	(Na _{0,09} Sr _{0,02} Ca _{4,76} TR _{0,11}) _{4,98} (P _{2,85} S _{0,05} Si _{0,12}) _{3,02} O ₁₂ F _{1,05}
2	21,2	45,4	6,1	24,3	3,1	—	—	—	(Na _{0,07} Sr _{0,02} Ca _{4,81} TR _{0,10}) _{5,00} (P _{2,84} S _{0,05} Si _{0,11}) _{3,00} O ₁₂ F _{0,99}
3	27,0	48,2	5,9	15,4	3,5	—	—	—	(Na _{0,05} Sr _{0,02} Ca _{4,61} TR _{0,27}) _{4,95} (P _{2,36} S _{0,24} Si _{0,45}) _{3,05} O ₁₂ F _{0,98}
4	25,8	49,4	5,6	15,8	3,4	—	—	—	(Na _{0,05} Sr _{0,03} Ca _{4,59} TR _{0,29}) _{4,96} (P _{2,25} S _{0,26} Si _{0,53}) _{3,04} O ₁₂ F _{1,02}
5	24,6	49,3	4,9	13,6	2,5	3,8	1,3	—	(Na _{0,04} Sr _{0,03} Ca _{4,64} TR _{0,25}) _{4,96} (P _{2,30} S _{0,25} Si _{0,49}) _{3,04} O ₁₂ F _{1,05}
6	26,2	48,4	5,3	13,7	3,2	2,1	1,1	—	(Na _{0,02} Sr _{0,03} Ca _{4,57} TR _{0,30}) _{4,92} (P _{2,30} S _{0,26} Si _{0,52}) _{3,08} O ₁₂ F _{1,05}
7	22,9	53,8	4,0	14,5	1,8	1,1	1,6	0,3	(Na _{0,02} Sr _{0,05} Ca _{0,35} Ce ⁴⁺ _{0,34} Ln ³⁺ _{0,29}) _{1,05} (P _{0,94} S _{0,06}) _{1,00} (O _{3,93} F _{0,07}) _{4,00} ·1,55H ₂ O
8	22,8	53,9	4,3	14,3	1,8	1,0	1,6	0,3	(Na _{0,02} Sr _{0,05} Ca _{0,36} Ce ⁴⁺ _{0,34} Ln ³⁺ _{0,29}) _{1,06} (P _{0,93} S _{0,07}) _{1,00} (O _{3,91} F _{0,09}) _{4,00} ·1,55H ₂ O
9	20,4	54,4	4,8	15,8	1,7	1,0	1,7	0,2	(Na _{0,02} Sr _{0,06} Ca _{0,35} Ce ⁴⁺ _{0,34} Ln ³⁺ _{0,30}) _{1,07} (P _{0,94} S _{0,06}) _{1,00} (O _{3,93} F _{0,07}) _{4,00} ·1,63H ₂ O

Примечание. Пересчет анализов апатита проводился из расчета 8 атомов в формульной единице, а минерал группы рабдофана — из расчета P + S = 1. Прочерк — содержание элементов не установлено.

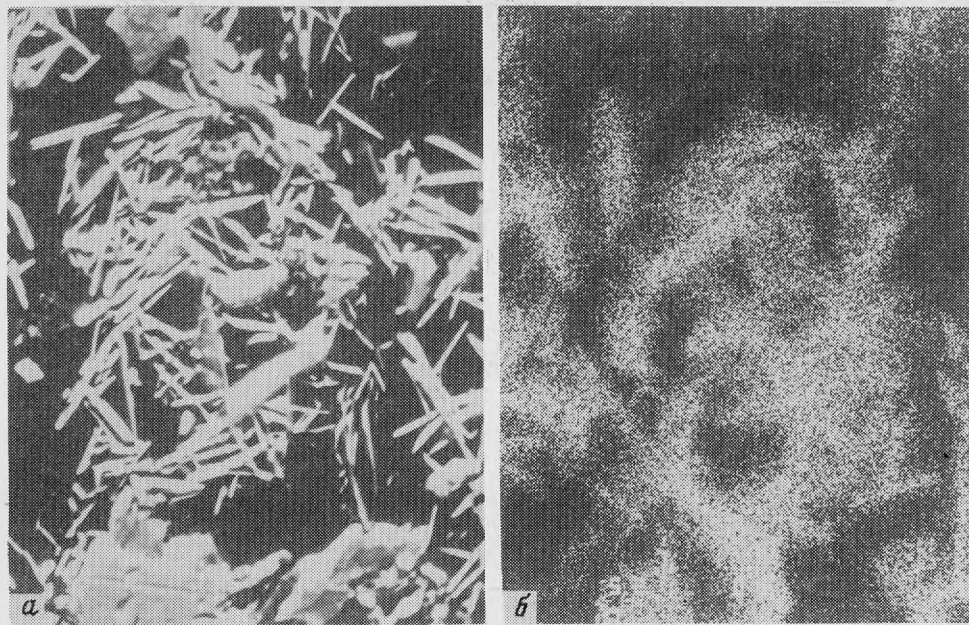


Рис. 2. Тонкопризматические и игольчатые кристаллы бастнезита. Увел. 1500
а — изображение в обратнорассеянных электронах; *б* — в характеристическом рентгеновском излучении CeL_{α}

БАРИТ И ЦЕЛЕСТИН

Минералы установлены только с помощью микроанализатора. Барит обнаружен в интерстициях зерен апатита, где образует одиночные пластинчатые кристаллы или агрегаты зерен неправильной формы. С периферии они, как правило, сильно резорбированы и замещаются целестином. Зона замещения — неправильной формы и меняющейся мощности. В составе барита постоянно присутствует небольшое количество Sr, а в целестине — незначительный процент Ba.

МИНЕРАЛЫ ПЛОЩАДНОЙ КОРЫ ВЫВЕТРИВАНИЯ

Среди минералов площадной коры выветривания отмечаются кальциевый рабдофан, дюфренит, сванбергит, франколит, ярозит и гипс, который является также единственным минералом линейной коры выветривания.

МИНЕРАЛ ГРУППЫ РАБДОФАНА

Фосфат кальция редких земель рабдофан — один из преобладающих минералов площадной коры выветривания. Приурочен он к бурой лимонитоподобной массе, цементирующей зернистый апатитовый агрегат. В лимоните образует мельчайшую сыпь микронного размера, среди которой лишь отдельные скопления достигают 40 мкм (рис. 3). Изучение этих выделений на микроанализаторе системы "JCHA-733" показало, что химический состав минерала стабилен (см. табл. 1, ан. 7–9). Для минерала характерно высокое содержание редких земель, существенно цериевого состава, а также присутствие серы и стронция. Количество редких земель достигает почти 50%, т.е. в минерале его в 5 раз больше, чем в первичном редкоземельном апатите, по которому он образовался. Количество воды, определенной по разности суммы от 100%, составляет 11,4–11,9.

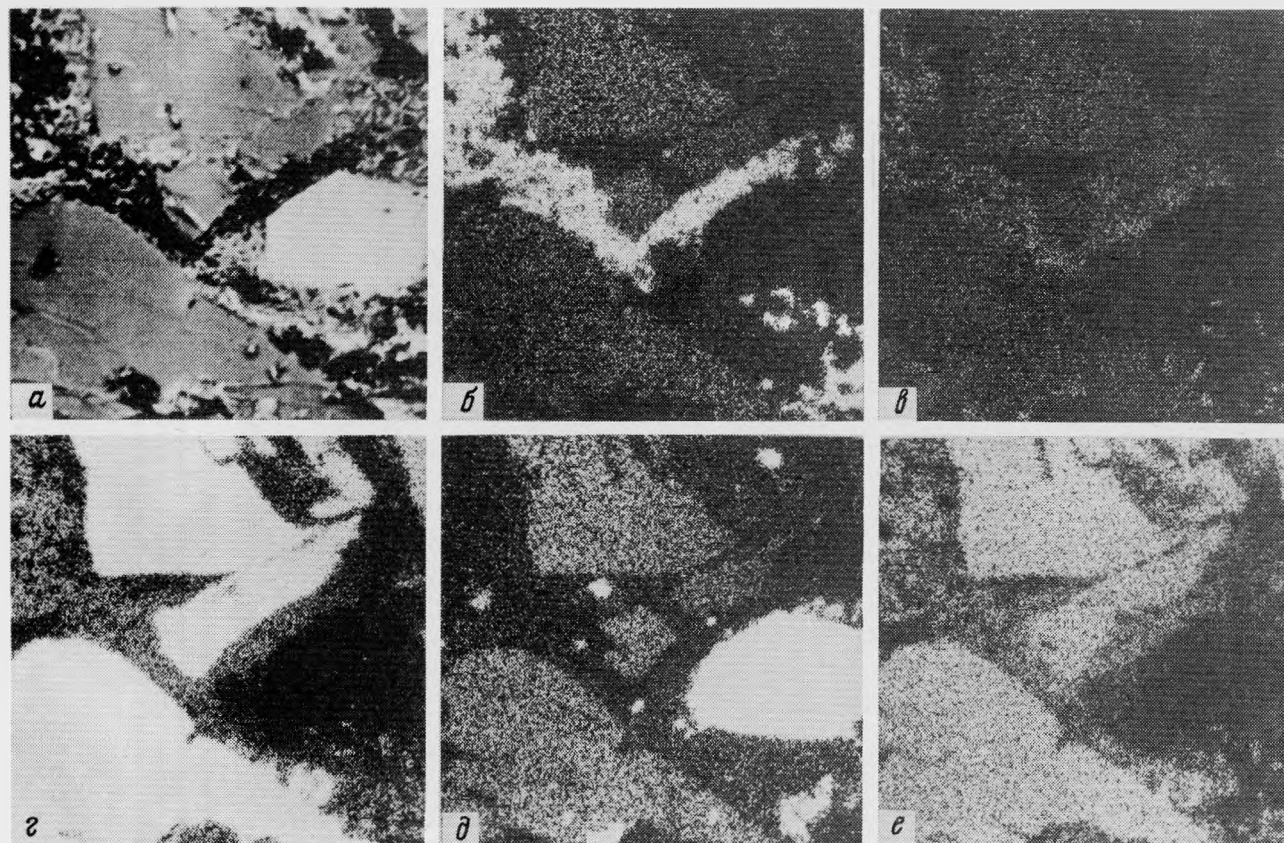


Рис. 3. Кальциевый рабдофан совместно с лимонитом в межзерновом пространстве кристаллов апатита. Увел. 600
 а — изображение в обратнорассеянных электронах; б-е — в характеристическом рентгеновском излучении соответственно:
 б — CeL_{α} , в — SK_{α} , г — CaK_{α} ; е — PK_{α}

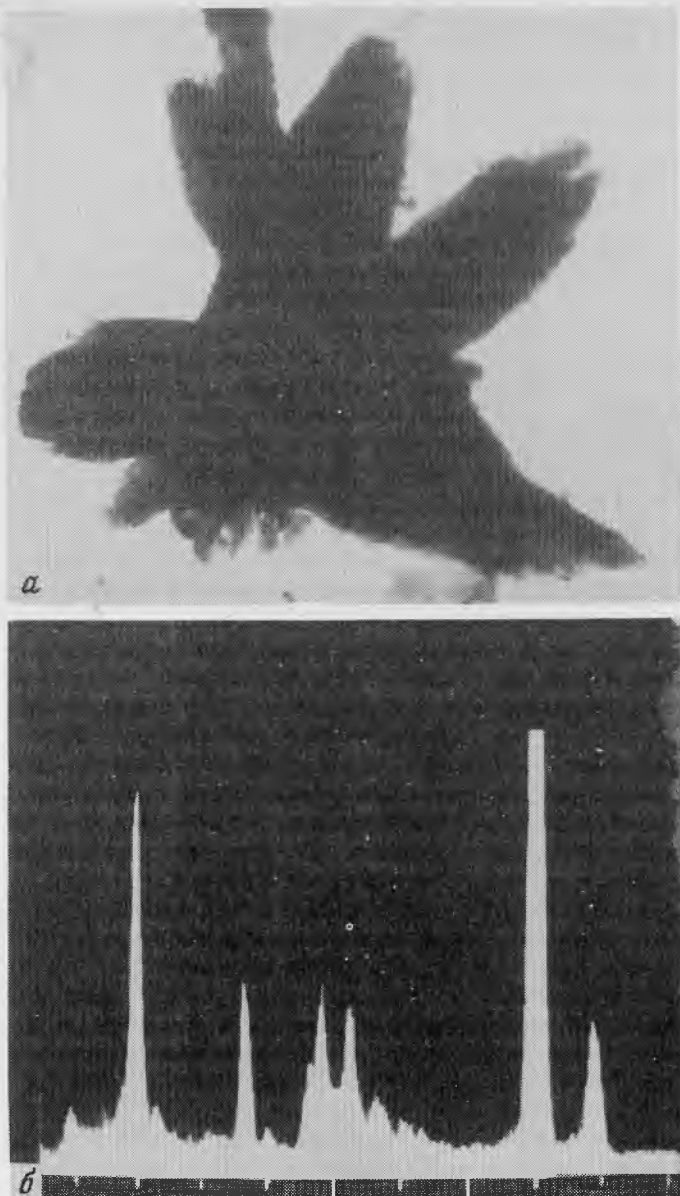
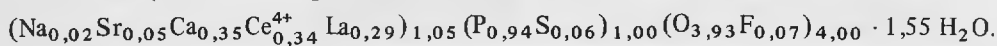


Рис. 4. Сrostки кристаллов кальциевого рабдофана

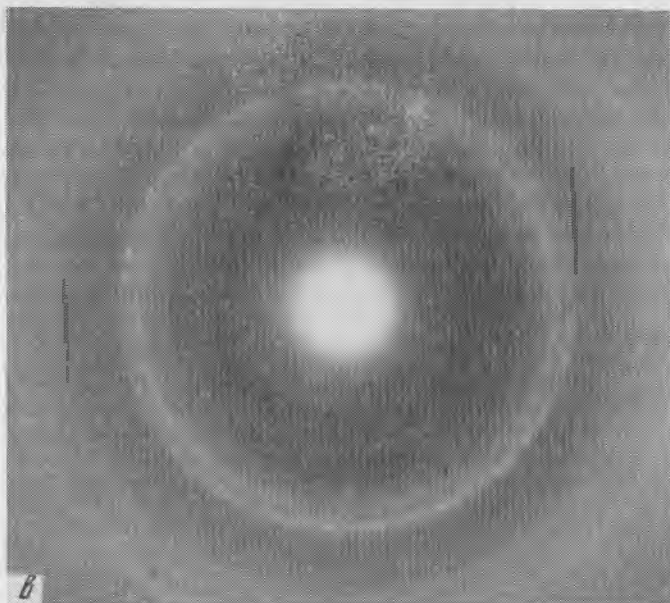
a — электронно-микроскопическое изображение, ув. 50 000; *б* — полученный от них энергодисперсный спектр рентгеновского характеристического излучения (пик Си от сеточки препарата); *в, г* — электронограммы от поликристаллического агрегата частиц

Расчет анализа (см. табл. 2) приводит к формуле

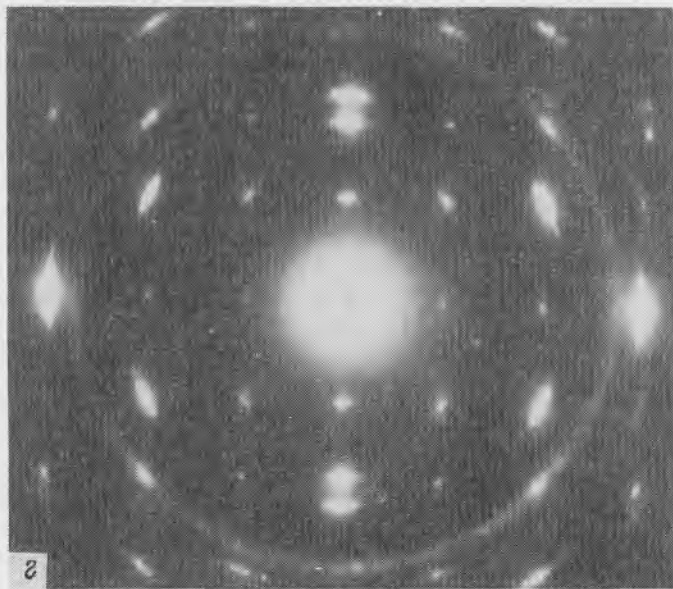


Присутствие в составе минерала небольшого количества Na и S связано с изоморфным замещением по схеме $\text{TR}^{3+} 2\text{P}^{5+} \rightarrow \text{Na}^+ 2\text{S}^{6+}$.

При сравнении с опубликованными в литературе анализами [9] в исследованном нами минерале количество двухвалентных катионов (Ca + Sr) превышает ранее извест-



1



2

ное в несколько раз. Их присутствие в общих с TR катионами позициях должно привести к недостатку положительных зарядов. При этом баланс положительных и отрицательных зарядов в структуре может достигаться различными способами, прежде всего переходом Ce в 4-валентное состояние, т.е. изоморфизмом по схеме $2\text{Ce}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{Ce}^{4+}$, вероятность которого становится реальной, если учесть высокоокислительные условия образования рабдофана.

Структурные данные были получены с помощью просвечивающего электронного микроскопа "JEM-100С", оборудованного гониометром с углом наклона $\pm 60^\circ$ и энергодисперсной приставкой "KEVEX-5100", позволяющего фиксировать элементы от Na до U, в том числе и редкоземельные элементы. Методика электронно-микроскопичес-

Таблица 3

Дифракционная характеристика минерала группы рабдофана

№ п/п	Са-рабдофан из Мушугай-Худука ($a = 7,03$; $c = 6,44 \text{ \AA}$)			Рабдофан, ASTM(12-277) $Pb_2 22$ ($a = 6,98$, $c = 6,39 \text{ \AA}$)		
	d	I	hkl	d	I	hkl
1	6,09	Ср.	100	6,07	60	100
2	4,42	"	101	4,40	80	101
3	3,52	"	110	3,49	60	110
4	3,05	"	200	3,02	100	200
5	2,84	Ср.-с.	102	2,83	80	102
6	2,37	Сл.	112	2,36	40	112
7	2,30	Оч. сл.	210	2,28	20	210
8	2,13	Ср.	211	2,15	80	211
9	—	—	—	2,02	5	300
10	1,93	Сл.	301	1,920	40	301
11	1,87	Ср.-сл.	212	1,859	60	212
12	1,76	Оч. сл.	203, 220	1,743	20	203, 220

Примечание. Оч. сл. — очень слабая, сл. — слабая, ср. — средняя, с. — сильная интенсивность.

кого эксперимента состояла в следующем. В суспензионном препарате с помощью приставки "KEVEK-5100" находили частицу (или агрегат частиц), содержащую в своем составе элементы P, Ca, S, TR, установленные предварительно в зернах фосфата шлифа микронзондом, и фиксировали энергодисперсионный спектр характеристического рентгеновского излучения. Затем от этой же самой частицы (или агрегата частиц) получали электронограммы.

Электронно-микроскопически установлено, что индивиды от минерала удлинены по оси c и имеют следующие размеры: 1–4 мк по длине и 0,2–0,5 мк по ширине. Часто наблюдаются сростки (рис. 4,а). В составе частиц зафиксированы P, S, Ca, La, Ce, Nd (рис. 4,б). Электронограммы, полученные от агрегата мелких (обломков) частиц, содержат кольцевые рефлексы (рис. 4,в). Их расчет дал указанные в табл. 3 значения межплоскостных расстояний, которые близки таковым стандартного рабдофана. От отдельных частиц фосфата зафиксированы близкие к точечным микродифракционные картины. Наиболее часто получались электронограммы, подобные указанной на рис. 4,г. Анализ последней показал, что на ней присутствуют две системы отражений. Одна из них, включающая рефлексы 100, 101, 102, 103, 200; 102, 103, 300 и др., изображает плоскость обратной решетки с индексами (010)*. Другая же сетка отражений, включающая рефлексы 100, 111, 112, 300 и др., изображает плоскость обратной решетки с индексами (110)*. Эти две плоскости (010)* и (110)* развернуты относительно друг друга на угол 30°. Таким образом, исследуемая частица является закономерным сростком двух индивидов минерала. Следует отметить, что слабые по интенсивности рефлексы 001 и 002 (см. рис. 4,в) вызваны вторичной дифракцией. Это вытекает из того факта, что на ряде электронограмм они предельно слабые или не проявлены вовсе. Установленные параметры гексагональной элементарной ячейки: $a = b = 7,03$; $c = 6,44 \text{ \AA}$. Пространственная группа $P6_2 22$.

По результатам микронзондового анализа и по дифракционным характеристикам исследуемый минерал оказался структурно идентичным рабдофану, но иным по составу. Высокое содержание в нем кальция, ранее не отмеченное в литературе, позволяет рассматривать изученный минерал как новую разновидность минерала группы рабдофана.

ДЮФРЕНИТ

Дюфренит $\text{Fe}_3^{2+} \text{Fe}_6^{3+} [\text{PO}_4] (\text{OH})_3$ является характерным минералом площадной коры выветривания. В заметных количествах наблюдается главным образом на северном склоне горы, где порода сильно дезинтегрирована и разрыхлена. На противоположном, южном, склоне, где она носит скальный характер, дюфренита, как правило, не видно. По-видимому, здесь он выдувается постоянно действующими сильными ветрами.

Минерал светло-синего цвета. Всегда в ассоциации с рыхлым шестоватым гипсом, который пропитывает или обволакивает тончайшей пленкой. Поэтому цвет минерала в зависимости от соотношения толщины слоя гипса и пленки дюфренита меняется до бледного серовато-синего, а следовательно, и содержание фосфора варьирует от процентов до долей процента.

Таблица 4
Порошкограмма дюфренита

Дюфренит		Эталон дюфренита, ASTM 8-15		Гипс	
<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
1	12,38	30	12,33	—	—
0,5	6,10	10	6,10	—	—
0,5	5,57	10	5,59	—	—
3	5,04	9	5,05	—	—
0,5	4,81	10	4,84	—	—
1	4,38	30	4,40	8	4,35
2	4,12	40	4,15	—	—
1	4,03	10	4,04	—	—
2	3,76	10	3,79	—	—
2	3,66	20	3,67	—	—
10	3,43	90	3,42	—	—
0,5	3,33	—	—	4	3,38
2	3,21	80	3,24	—	—
10	3,18	100	3,17	—	—
2	3,07	—	—	10	3,07
2	3,00	40	3,01	—	—
4	2,87	50	2,88	7	2,89
10	2,80	20	2,81	1	2,79
3	2,70	—	—	8	2,69
3	2,63	30	2,64	2	2,60
1	2,585	20	2,58	—	—
0,5	2,526	10	2,50	1	2,49
3	2,456	50	2,44	—	—
3	2,415	—	—	1	2,44
0,5	2,386	10	2,38	—	—
1	2,290	20	2,29	3	2,29
4	2,25	20	2,23	6	2,21
2	2,132	10	2,16	1	2,14
3	2,111	60	2,11	—	—
3	2,073	40	2,07	9	2,07
2	2,003	10	2,02	—	—
7	1,941	30	1,95	—	—
2	1,885	10	1,86	9	1,89
4	1,845	10	1,83	—	—
3	1,207	10	1,81	—	—

Примечание. Аналитик И.М. Марсий. Условия съемки: камера РКГ-86, Fe K α .

Дюфренит хорошо диагностируется рентгеноструктурным анализом, но на дебаеграмме всегда фиксируются и линии гипса (табл. 4). Пленочный характер выделения минерала затрудняет получение оптических констант. Нередко дюфренит с гипсом наблюдается на участках развития ярозита, но здесь ярозит, как правило, находится в подложке дюфренита.

СВАНБЕРГИТ

Сванбергит $\text{SrAl}_3[\text{SO}_4][\text{PO}_4]$ установлен в бурой лимонитоподобной массе в непосредственной близости к франколиту. Минерал диагностируется лишь рентгенографически (табл. 5). Возможность образования сванбергита в коре выветривания

Таблица 5
Порошкограмма сванбергита

Сванбергит		Эталон, ASTM 4-066		Сванбергит		Эталон, ASTM 4-066	
<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
8	5,77	8	5,78	6	1,891	8	1,91
1	4,19	—	—	10	1,748	8	1,75
2	3,85	—	—	2	1,647	1	1,64
9	3,51	8	3,51	2	1,499	4	1,49
1	3,34	—	—	2	1,451	4	1,46
10	2,967	10	2,97	2	1,377	4	1,37
3	2,798	4	2,77	2	1,319	3	1,32
8	2,213	10	2,22	3	1,283	6	1,29
6	1,937	—	—	2	1,242	—	—

Примечание. Аналитик И.М. Марсий. Условия съемки: $D = 57,3$, Fe K_{α} .

вполне вероятно, если учесть, что апатитовая порода находится в непосредственном контакте с сиенит-порфировым массивом или в самом сиенит-порфире, где в дезинтегрированной породе наблюдаются начальные следы выветривания полевого шпата, а рядом в трещинках — сферолиты халцедона.

ФРАНКОЛИТ

Франколит — характерный минерал верхней части площадной коры выветривания. Развивается он по апатиту с периферии зерен, образуя вокруг них тонкую снежно-белую "рубашку" или пленку толщиной не более десятых долей миллиметра. Показатель преломления — около 1,618. Чем мельче размер зерен апатита, тем полнее проходит процесс замещения. Дебаеграмма идентична эталонному франколиту (табл. 6).

Таблица 6
Порошкограмма франколита

<i>i</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
1	3,43	2	2,62	1	1,88	2	1,27
1	3,16	2	2,24	3	1,83	2	1,23
10	2,78	1	2,13	2	1,46	2	1,21
2	2,69	3	1,93	1	1,44	—	—

Примечание. Аналитик И.М. Марсий. Условия съемки: $D = 57,3$, Fe K_{α} .

ЯРОЗИТ

Ярозит установлен на западной оконечности массива. На дневной поверхности мелкие обломки минерала как бы обогащены ветровой эрозией и остроугольные кусочки сглажены. Непосредственно в обнажениях мелкие зерна ярозита находятся в тесной смеси с лимонитом и дюфренитом.

Цвет минерала охристо-желтый до желтовато-бурого; твердость 3–3,5. Излом неровный. Зерна ярозита заметно обохрены. Химическим анализом в минерале установлено 18,18% SO_3 .

ГИПС

Гипс среди минералов коры выветривания пользуется широким развитием. Выделяются два морфологических типа: один — линейной коры выветривания, мелкозернистый, плотного сложения, снежно-белый; другой — площадной коры выветривания, шестоватый.

Гипс линейной коры выветривания приурочен к ослабленной, крутопадающей зоне, секущей всю апатитовую гору в меридиональном направлении. Мощность ее от 0,7 до 1 м. Со стороны северного склона горы минерал обнаружен в небольшой депрессии и прослежен до глубины 60 см. С поверхности этот снежно-белый мономинеральный гипс перекрывается чехлом шестоватого гипса. На водоразделе в седловине наблюдаются те же два типа гипса и в такой же последовательности. С юга у подножия горы, на продолжении линейной коры выветривания, в забое разведочной канавы непосредственно под рыхлыми наносами и свалами апатитовых пород вскрыт плотный снежно-белый гипс. Не меняя мощности, он продолжается на глубину. Здесь шестоватый гипс с дюфренитом отсутствует. В керне породы в пределах зоны дезинтеграции сиенит-порфиров изредка встречаются одиночные тонкие прожилки крупнозернистого гипса.

Гипс площадной коры выветривания наблюдается главным образом со стороны северного склона горы на дезинтегрированных участках породы. Морфологически он резко отличается от гипса линейной коры выветривания. Минерал рыхлый, грязно-серого цвета, длинношестоватого строения. Длина волокон практически соответствует толщине гипсового покрова и колеблется в пределах 15–20 см. Как правило, гипс находится в тесной смеси с дюфренитом, который он обволакивает. Довольно часто в нем встречаются мелкие одиночные зерна апатита, захваченные гипсом в процессе его роста. Часть такого гипса продолжает образовываться и в настоящее время. Эти две морфологические разновидности гипса отличаются друг от друга составом. В плотном снежно-белом минерале, по данным спектрального анализа, постоянно присутствуют R ($1 \cdot 10^{-1}$), La ($1 \cdot 10^{-1}$), Ce ($3 \cdot 10^{-1}$) и V ($n \cdot 10^{-3}$). В шестоватом рыхлом гипсе все эти элементы отсутствуют. Граница между двумя морфологическими типами гипса нечеткая, как бы размазанная.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ВЫВЕТРИВАНИЯ НА АПАТИТОВЫХ ПОРОДАХ

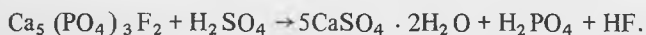
Геологическое положение площадной и линейной коры выветривания, результаты минералогических исследований позволяют дать общую схему развития процессов выветривания апатитовых пород. Она определяется климатическими особенностями района, вещественным составом апатитовых и вмещающих их пород, устойчивостью отдельных минералов в зоне окисления, способностью отдельных минералов гидролизироваться в воде и степенью раздробленности минералов и породы. В процессе развития коры выветривания значительную роль играет окисление пирита и pH среды.

Каждый тип коры выветривания, площадной или линейный, имеет свои особенности, хотя процесс их образования связан друг с другом теснейшим образом. Известно, что наиболее благоприятным условием для развития коры выветривания в аридных условиях является жаркий, пустынный климат с периодическими обильными дождями. Другая особенность таких областей — это возможность перемещения рудного материала

ла путем подъема подземных вод в засушливые периоды [10]. Эти факторы и были решающими при развитии коры выветривания на апатитовых породах Мушугай-Худука.

Вероятность образования коры выветривания на апатитовых породах, богатых редкими землями, с последовательным образованием фосфата редких земель (минерала группы рабдофана), фосфата железа (дюфренита, франколита, гипса и других минералов) была доказана не только геологическими наблюдениями, но и подтверждена термодинамическими расчетами, если исходить из того, что в реакции принимал участие и пирит, ненаблюдаемый в поверхностных условиях. Реальность существования пирита была установлена буровыми скважинами на глубине 52 м ниже зоны дезинтеграции; в коренных апатитовых породах и генетически с ними связанных сиенит-порфирах установлена обильная вкрапленность пирита.

При окислении пирита образуется серная кислота, которая, взаимодействуя с апатитом, активно его разлагает. Реакция окисления апатита может быть записана следующим образом:



Интересно отметить, что реакция этого типа осуществляется и в технологии при получении суперфосфата [6].

Таким образом, разложение апатита в кислой среде приводит к образованию гипса и аниона H_2PO_4^- , который, точно так же как и сульфат железа, образующийся при окислении пирита, играет значительную роль в последующем процессе минералообразования.

Гипс как продукт разложения апатита должен был образовываться в больших количествах. Наиболее благоприятной емкостью, местом разгрузки, оказалась крутопадающая линейная зона разлома. Сама же апатитовая порода за пределами ослабленной зоны также подверглась интенсивному катаклазу. Зернистый характер породы и мельчайшая сеть трещин, пронизывающая ее во всех направлениях, сделали массив легко проницаемым как для поверхностных вод, так и для растворов при их капиллярном поднятии.

Процесс выветривания, начавшийся с момента взаимодействия вадозных вод с апатитовыми породами, постепенно захватывал все более глубокие горизонты. Естественно, что за пределами линейной коры выветривания он протекал медленнее, а выпадение в межзерновых пространствах таких трудно растворимых минералов, как лимонит, минерал группы рабдофана, сванбергит, с какого-то момента капсулировали зерна апатита и защитили их от дальнейшего разложения. Поэтому в пределах площадной коры выветривания почти все зерна апатита на 30–40% сохраняют не только свежесть, но и первичную текстуру породы.

Часть сульфатных растворов, пропитывающих апатитовую породу, уносилась за пределы массива или задерживалась в пониженных участках массива. Если учесть, что гипс — легко растворимый в воде минерал, а пустынный жаркий климат сопровождался постоянными сильными ветрами, переходящими в песчаные бури, то становится понятным, почему на скальных обнажениях породы нет не только гипса, но и сопровождающего его дюфренита. В настоящее время время покров шестоватого рыхлого гипса мощностью до 20 см наблюдается лишь в депрессиях северного склона горы или на рыхлой либо дезинтегрированной поверхности породы.

Доказательством того, что снежно-белый плотный гипс линейной коры выветривания является результатом реакции разложения редкоземельного апатита, служат данные, полученные спектральным анализом. В этом гипсе постоянными элементами являются фосфор, лантан, церий и иттрий. В шестоватом гипсе, наблюдаемом только на дневной поверхности, все эти элементы отсутствуют, что подтверждает вывод о разном генезисе одного и того же минерала — древнем и современном.

Процесс минералообразования в коре выветривания не ограничивается образованием дюфренита. Среди минералов площадной коры выветривания широким развитием пользуется минерал группы рабдофана. Его образование, как и дюфренита, теснейшим образом связано с разложением апатита, при этом редкие земли, входящие в состав апатита, становятся главной составной частью минерала.

О том, что такой тип рабдофана образовался в результате химического выветривания апатита, говорит не только идентичность составов редких земель (см. табл. 1), но и присутствие в его составе таких типоморфных для Мушугайского апатита элементов, как сера и стронций. Так как минерал группы рабдофана находится в постоянной ассоциации с лимонитом, то можно полагать, что выпадал он после образования ярозита в условиях снижения кислотности вод, т.е. в нейтральных или даже слабо кислых растворах, в которых сульфаты железа легко гидролизуются, давая в конечном итоге гидроокислы железа.

Следует отметить, что почти все минералы площадной коры выветривания содержат Sr. Источником этого элемента является апатит, в котором количество SrO всего лишь от 0,3 до 0,5%. Если учесть, что весь объем апатитовых пород подвергался воздействию активных инфильтрационных вод, то становится понятным, почему даже этого небольшого количества Sr оказалось достаточно для образования не только минерала группы рабдофана, но и небольшого количества собственно стронциевого минерала сванбергита.

Иная судьба у условно названного бастнезита. По-видимому, неустойчивый в кислой среде, он в ней легко разлагался, а затем в площадной коре выветривания редкоземельная группа элементов ассимилировалась при образовании минерала группы рабдофана.

Франколит в отличие от гипса, фосфатов железа и редких земель образуется только в пределах верхней части площадной коры выветривания, в начальную стадию процесса выветривания апатитовых пород.

Известно, что растворимость апатита уменьшается с увеличением pH среды, и барьером, за которым минерал остается устойчивым, будет pH = 7,8 [5].

Дождевые осадки, pH которых 6–7 [3], при соприкосновении с поверхностью кристаллов апатита частично их растворяют. Для Мушугай-Худука, района интенсивного развития карбонатитов, характерен гидрокарбонатно-сульфатный состав грунтовых вод, pH которых 8–8,5 [7]. В засушливый период, когда после кратковременных ливневых дождей происходит подсос грунтовых вод, атмосферные осадки, пропитавшие апатитовую породу, быстро становятся слабощелочными, и тогда элементы растворенного апатита, взаимодействуя с углекислотой воздуха, выпадают в осадок, образуя вокруг апатита тончайшую пленку франколита. При многократном повторении этой реакции толщина пленки будет увеличиваться до тех пор, пока она сама не станет препятствием для дальнейшего развития этого процесса. С глубиной этот процесс, по-видимому, быстро затухает, так как в разведочной канаве под наносами на глубине, не более 2 м ниже подошвы горы франколита уже нет.

Ярозит, как отмечалось выше, в заметных количествах наблюдается лишь на западной оконечности массива. По-видимому, к этому участку пород была приурочена повышенная концентрация пирита. Ярозит, устойчивый в слабокислых растворах, в нейтральных водах распадается на $\text{Fe}(\text{OH})_3$, SO_4^{2-} , H^+ , K^+ [10]. Поэтому в верхней части площадной коры выветривания апатитовых пород минерал в значительной мере обогрел и слабо сохранен.

В процессе выветривания апатитовых пород некоторое участие принимали и алюмосиликаты. В шлифах можно наблюдать, как зерна полевого шпата, находящиеся в интерстициях апатитового агрегата, частично затронуты процессом выветривания, а рядом в тонких прожилках выделяются мелкие сферолиты халцедона. Поэтому появление сванбергита $\text{SrAl}_3[\text{SO}_4][\text{PO}_4]$ в смеси с рабдофаном и гидроокислами железа становится понятным, так как ведущим фактором гипергенного минералообразования являются анионы H_2PO_4^- и SO_4^{2-} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение минералогии апатитовых пород, богатых редкими землями, позволило установить, что на них в условиях аридного климата образуется своеобразная кора выветривания: линейная, существенно гипсовая, приуроченная к крутопадающей зоне разлома, и площадная. В площадной коре выветривания образуются фосфат редких

земель — минерал группы рабдофана, фосфат железа — дюфренит, фосфат стронция и алюминия — сванбергит, лимонит, ярозит, гипс и франколит. В процессе формирования коры выветривания важнейшую роль играет пирит. Интенсивности развития процессов выветривания способствует общая катаклазированность апатитовых пород и постепенная смена рН среды на разных стадиях ее развития. В настоящее время в коре выветривания апатит сохранился лишь в количестве 30–40%, но суммарное содержание редких земель в породе даже больше, чем в первичном апатитовом теле, за счет высокого содержания их в "рабдофане". Этот минерал, по-видимому, новый минеральный вид, в котором отношение Са:Се⁴⁺ близко к 1 : 1.

Особенностью коры выветривания являются условия образования франколита, характерные лишь для самой верхней ее части.

ЛИТЕРАТУРА

1. Борнеман-Старынкевич И.Д. Руководство по расчету формул минералов. М.: Наука, 1964. 224 с.
2. Васильева З.В., Волчанская И.К., Онтоев Д.А. и др. О редкоземельном апатите из Южной Монголии // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1978. № 6. С. 139–148.
3. Витовская И.В., Бугельский Ю.Ю. Никеленосные коры выветривания. М.: Наука, 1982. 191 с.
4. Гаранин В.К., Дорфман М.Д., Жиляева В.А., Кудрявцева Г.П. Состав и магнитные свойства титаномагнетита из района Мушугай-Худук (МНР) // Новые данные о минералах. 1981. Вып. 29. С. 144–148.
5. Дорфман М.Д. Минералогия пегматитов и зон выветривания в ийолит-уроитах горы Юкспор Хибинского массива. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1962. 118 с.
6. Позин М.Е. Технология минеральных солей. М.: Химия, 1979. Ч. 2. С. 882–885.
7. Перельман А.И. Геохимия ландшафтов рудных полей. М.: Высш. шк., 1975. 341 с.
8. Самойлов В.С., Коваленко В.И. Комплексы щелочных пород и карбонатитов Монголии. М.: Наука, 1983. 217 с.
9. Семенов Е.И. Минералы группы рабдофана в щелочных массивах // Материалы по минералогии Кольского полуострова. Кировск, 1959. Вып. 1. С. 91–111.
10. Смирнов С.С. Зона окисления сульфидных месторождений. М.; Л.: Изд-во АН СССР. 1955. 331 с.

УДК 549.3

А.В. ЕФИМОВ, С.Н. НЕНАШЕВА, Ю.С. БОРОДАЕВ,
Н.Н. МОЗГОВА, А.В. СИВЦОВ

О ГИПОГЕННОЙ СЕЛЕНОВОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ НА ОЛОВОРУДНОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ НЕВСКОЕ (Северо-Восток СССР)

ВВЕДЕНИЕ

Присутствие повышенных количеств селена нередко отмечается в рудах разного типа месторождений. Однако рудная минерализация, представленная собственно селеновыми минералами, встречается гораздо реже. Одним из таких месторождений является оловорудное месторождение Невское в Магаданской области. Следует подчеркнуть, что детальное изучение селеновой минерализации представляется важным для понимания поведения селена и сопутствующих ему элементов в постмагматических процессах, выявления форм нахождения этого элемента в рудах, а также оценки перспектив обнаружения селеновой минерализации в новых регионах.

Невское месторождение приурочено к Балыгычано-Сугойскому наложенному прогибу Яно-Колымской складчатой области [10] (рис. 1). По данным П.В. Бабкина [1], месторождение локализовано в пределах западного экзоконтакта Невского массива аляскитовых гранитов верхнемелового возраста. Рудные тела трубообразной формы приурочены к крутопадающим трещинам, оперяющим тектонический контакт массива