УДК 549: 552.331.2:553.493

РЗЭ- и Sr-МИНЕРАЛИЗАЦИЯ С ПЕРРЬЕРИТОМ-(Се) В ЩЕЛОЧНОМ СИЛИКАТНО-КАРБОНАТНОМ ПАРАГЕНЕЗИСЕ ЭКЗОКОНТАКТОВОЙ ЗОНЫ ВИШНЁВОГОРСКОГО МАССИВА (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

Е.П. Макагонов^{1,2}, В.А. Муфтахов^{1,2}

¹Институт минералогии УрО РАН г. Миасс; mak@mineralogy.ru ²Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Миассе

REE AND Sr MINERALIZATION WITH PERRIERITE-(Ce) IN ALKALINE SILICATE-CARBONATE ASSEMBLAGE OF THE CONTACT ZONE OF THE VISHNEVOGORSK BLOCK (SOUTH URALS)

E.P. Makagonov^{1,2}, V.A. Muftakhov^{1,2}

¹Institute of Mineralogy UB RAS, Miass; mak@mineralogy.ru ²National Research South Ural State University, Miass Branch

В апатит-альбит-флогопит-кальцитовых прожилках из эндоконтактовой зоны Вишнёвогорского миаскитового массива определены редкоземельные и стронциевые минералы: перрьерит-(Ce), алланит-(Ce), анкилит-(Ce), монацит-(Ce), «церфосфорхаттонит». Перрьерит-(Ce) описан впервые для Вишнёвогорского комплекса. Состав перрьерита-(Ce) Вишнёвогорского месторождения соответствует средним содержаниям химических элементов, известным для перрьеритов, и приближается к перрьериту-(La) с соотношением формульных коэффициентов La/Ce = 0.72. Такая минеральная ассоциация обнаружена впервые в Вишнёвогорском щелочном комплексе, относится к поздним стадиям формирования щёлочно-карбонатитового комплекса и характеризует переход от щёлочно-силикатного процесса к карбонатитовому.

Илл. 9. Табл. 6. Библ. 19.

Ключевые слова: РЗЭ- и Sr-минерализация, перрьерит-(Се), Вишнёвогорский массив, щелочной силикатно-карбонатный парагенезис.

The REE and Sr minerals (perrierite-(Ce), allanite-(Ce), ankilite-(Ce), monazite-(Ce), «cerphosforhuttonite») were identified in the apatite-albite-phlogopite-calcite veins of the contact zone of the Vishnevogorsk miaskite block. Perrierite-(Ce) was described for the first time for the Vishnevogorsk complex. The composition of perrierite-(Ce) corresponds to the average content of chemical elements known for perrierites and is similar to perrierite-(La) with La/Ce ratio of 0.72. This mineral assemblage is found for the first time in the Vishnevogorsk alkaline complex, was crystallized at the late stages of formation of alkaline-carbonatite complex and characterizes the alkaline-silicate-tocarbonatite transition.

Figures 9. Tables 6. References 19.

Key words: REE and Sr minerals, perrierite-(Ce), Vishnevogorsk block, alkaline silicate-carbonate assemblage.

Введение

Перрьерит первоначально был установлен в песках, образованных в результате выветривания вулканических пород Италии (Bonatti, Gottardi, 1950). Нередки находки этого минерала в гранитных пегматитах (Raade, 1970; Takubo, Nishimura, 1953; Lima-de-Faria, 1962; и др.). В породах, связанных со щелочными массивами, известен в эгиринизированных пегматитах в ассоциации с цирконом, рутилом и другими минералами в массиве Бурпала Сев. Прибайкалья (Портнов, 1964), в жилах пегматитов нозеановых сиенитов в ассоциации с эвдиалитом, цирконом, ильменитом в Ловозерском массиве на Кольском полуострове (Семёнов, 1972), в микроклин-эгириновых пегматитах с цирконом, пирохлором, лопаритом, магнетитом и другими минералами в норвежском районе Осло (Segalstad, Larsen, 1978).

В Вишнёвогорском месторождении прожилки с перрьеритом-(Се) и другими РЗЭ- и Srминералами обнаружены в глыбах из отвалов карьера, заложенного на свите пегматитовых жил № 124–134 в фенитовом ореоле северного окончания миаскитового массива в породах вишнёвогорской толщи, сложенной гнейсами, амфиболитами, кварцитами (рис. 1). В составе жильной свиты участвуют миаскитовые, сиенитовые и фенитизированные гранитные пегматиты, а также карбонатиты.

Основные редкометалльные минералы пегматитов – пирохлор и циркон. Редкоземельная минерализация приурочена к поздним ассоциациям в пегматитовых жилах, а также наблюдается в полевошпат-биотит-кальцитовых и амфибол-кварцевых прожилках во вмещающих породах. Среди этих образований на участке с жилами № 124–134 ранее были отмечены РЗЭ- и Sr-минералы: чевкинит-(Се),

Рис. 1. Геологическая схема северной части Вишнёвогорского миаскитового массива (*по* Б.М. Роненсону, 1966; с дополнениями).

1 – метаморфические породы (гнейсы, амфиболиты, кристаллосланцы); 2 – миаскиты; 3 – фениты; 4 – габбро; 5 – серпентиниты; 6 – пегматиты миаскитовые и сиенитовые; 7 – нарушения; 8 – контуры карьеров; 9 – место отбора образцов.

Fig. 1. Geological scheme of the northern part of the Vishnevogorsk miaskite block (*modified after* B.M. Ronenson, 1966).

1 – metamorphic rocks (gneisses, amphibolites, crystalline schists); 2 – miaskites; 3 – fenites; 4 – gabbros; 5 – serpentinites; 6 – miaskitic pegmatites and syenites; 7 – faults; 8 – contours of quarries; 9 – sampling place. алланит-(Се), монацит-(Се), ферсмит, бастнезит, кальциостронцианит (Еськова и др., 1964; и др.).

В результате проведённых нами исследований в апатит-альбит-флогопит-кальцитовых прожилках установлены следующие редкоземельные минералы: алланит-(Се), анкилит-(Се), монацит-(Се), «церфосфорхаттонит», а также новый для Урала – перрьерит-(Се).

Методы исследования

Химический состав минералов исследован в Минералогическом музее им. А.Е. Ферсмана (Москва) на микрозонде JXA-733 JEOL (аналитик В.А. Муфтахов). Рентгенограммы сняты в Институте минералогии УрО РАН на дифрактометре ДРОН-2 с графитовым монохроматором с Сианодом, шаг съёмки 0.02 °/мин; внутренний эталон – кварц (аналитики П.В. Хворов, Е.Д. Зенович). ИК-спектры сняты Н.И. Кашигиной (ИМин УрО РАН) на спектрометре UR-20 в таблетках с КВг. Термический анализ проводился на дериватографе Q-1500D при прокаливании от 22 до 1000 °C (аналитик Н.И. Кашигина). Гониометрия кристаллов проведена Е.П. Макагоновым с использованием гониометра ZRG-3 и Фёдоровского столика СФ-4.

Породообразующие минералы прожилков

Прожилки апатит-кальцит-альбит-флогопитовые с РЗЭ-редкометалльной минерализацией мощностью 1–5 см залегают в амфиболите под углами 30–45° к слоистости (рис. 2). Здесь же в амфиболитах под острым углом к слоистости наблюдаются жилы, сложенные агрегатом биотита с гнёздами альбита.





Рис. 2. Прожилки с РЗЭ-редкометалльной минерализацией в амфиболите.

амфиболит; 2 – амфиболит флогопитизированный и карбонатизированный; 3 – агрегаты биотита с альбитом; 4 – флогопит-альбит-кальцитовый агрегат с перрьеритом-Се), алланитом-(Се), ильменитом, карбонатами и фосфатами Sr и РЗЭ.

Fig. 2. Veins with REE-rare metal minerals in amphibolites.

1 – amphibolite; 2 – carbonatized and phlogopitized amphibolite; 3 – aggregates of biotite and albite; 4 – phlogopite-albite-calcite aggregate with perrerite-(Ce), allanite-(Ce), ilmenite, and Sr and REE carbonates and phosphates.

Химический состав зёрен фторфлогопита (мас. %)

Table 1

Таблица 1

Chemical composition of fluorophlogopite (wt. %)					
№ ан.	1	2			
SiO ₂	38.56	38.09			
TiO	2.13	1.82			
Al ₂ O ₂	11.85	12.51			
FeO	13.94	14.52			
MnO	0.41	0.53			
MgO	16.59	15.90			
CaO	0.14	_			
BaO	0.64	1.64			
Na ₂ O	_	0.35			
K,Ô	9.16	9.41			
É	5.49	5.80			
H ₂ O*	2.87	2.35			
$-O^2 = F_2$	2.31	2.44			
Сумма	99.47	100.48			
Расчётные формулы (Σ зарядов = 22)					
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$					

Примечание: H_2O^* – рассчитано по (F + OH) = 2.00. Note: H_2O^* – recalculated to (F + OH) = 2.00.

Строение прожилков зональное. В зальбандах наблюдается агрегат флогопита с альбитом и кристаллами апатита. На этот агрегат наросли отдельные кристаллы и друзочки перрьерита-(Се) с выделениями алланита-(Се) и ильменита. Центральная часть прожилков выполнена агрегатом кальцита мелко- и среднезернистой структуры. В виде включений в перрьерите-(Се) отмечаются анкилит-(Се) и «церфосфорхаттонит». По трещинкам в кристалле апатита наблюдаются выделения монацита-(Се).

ки частично смяты. Сос килит-(Се) и «церфоскристалле апатита наа-(Се). и «церфоса. Се). и «церфосс коэффициентом желе 0.32–0.34.

Основу прожилков, содержащих редкоземельные минералы, составляют породообразующие минералы – флогопит, альбит, апатит, кальцит. Флогопиты образуют агрегаты из таблитчатых зёрен. Размер индивидов флогопита 0.1–2.5 см, цвет чёрный. Индивиды флогопита часто расщеплены и частично смяты. Состав его соответствует железистой разновидности *фторфлогопита* (табл. 1) с коэффициентом железистости Fe / (Fe + Mg) = 0.32–0.34.



Рис. 3. Парагенезисы апатита.

а – в кальцит-флогопит-альбитовом агрегате; б – в перрьерите-Се). Ар – апатит, Аb – альбит, Са – кальцит, Pr – перрьерит-(Се), Mz – монацит-(Се), Lv – ловерингит-(Се)?

Fig. 3. Assemblages of apatite.

a – in calcite-phlogopite-albite aggregate; b – in perrierite-(Ce). Ap – apatite, Ab – albite, Ca – calcite, Pr – perrierite-(Ce), Mz – monazite-(Ce), Lv – loveringite-(Ce)?

Таблица 2

Химический состав зёрен кальцита (мас. %) *Table 2*

Chemical composition of calcite (wt. %)

№ ан.	1	2	3	4				
CaO	52.33	52.04	52.54	53.10				
SrO	1.37	1.83	1.73	1.09				
MnO	1.20	1.10	0.87	1.12				
MgO	0.19	0.45	0.45	_				
FeO	0.42	0.61	0.44	0.33				
Sc_2O_3	_	_	0.47	_				
Y,0,	_	_	0.33	_				
ThO_2	_	0.14	_	_				
UO,	_	0.11	_	_				
Al ₂ O ₃	$Al_2O_3 0.55 - - - $							
CÕ,*	42.97	43.27	43.37	43.14				
Сумма	99.03	99.55	100.20	98.78				
Расчётные формулы (на 1 катион)								
1. $(Ca_{0.95}Sr_{0.01}Mn_{0.02}Fe_{0.01}Al_{0.01})_{1.00}C_{1.0}O_3;$								
2. $(Ca_{0.95}Sr_{0.02}Mn_{0.02}Mg_{0.01}Fe_{0.01})_{1.00}C_{1.0}O_3;$								
3. $(Ca_{0.94}Sr_{0.02}Mn_{0.01}Mg_{0.01}Fe_{0.01}Sc_{0.01})_{1.0}C_{1.0}O_3;$								
4. $(Ca_{0.96}Sr_{0.01}Mn_{0.02}Fe_{0.01})_{1.00}C_{1.0}O_3.$								

Примечание: CO_2^* – рассчитано по $(CO_3) = 1$. Note: CO_2^* – recalculated to $(CO_3) = 1$.

Альбит наблюдается в виде неправильных зёрен размером до 0.5 см в агрегате флогопита. В химическом составе альбита определено 0.18–0.24 мас. % СаО. Изредка отмечается примесь железа до 0.12 мас. %.

Агрегаты *кальцита* мелко- среднезернистой структуры заполняют центральную зону прожилков. В составе примесей наиболее часто обнаруживаются Sr, Mn, Fe, реже Mg, а также Sc, Y и др.; содержание изоморфных примесей в кальците в сумме не превышает 0.05 формульных коэффициентов (табл. 2).

Содержание апатита неравномерное, от 5 до 15 об. %. Индивиды этого минерала наблюдаются в виде светло-зелёных кристаллов до 1.5 мм в альбите и перрьерите-(Се) (рис. 3). По классификации минералов группы апатита (Pasero et al., 2010), среди исследованных нами апатитов выявлены *фторапатит* (табл. 3, ан. 1–2) и *гидроксилапатит* (см. табл. 3, ан. 3); во всех анализах существенна примесь редких земель, а также стронция.

РЗЭ- и Sr-минерализация

Главныйредкоземельный минерал–*перрьерим*-(*Ce*) – новый для Ильмено-Вишнёвогорского комплекса. Цвет минерала смоляно-чёрный, просвечивает в краях тёмно-красным цветом. Кристаллы перрьерита-(Ce) таблитчатого облика, уплощённые по оси [010], моноклинной сингонии. На кристаллах наиболее развиты грани форм $a\{100\}, c\{001\}, o\{11\}, e\{010\}, f\{\overline{2}01\}, r\{\overline{1}01), s\{12\}, менее разви$ $ты – m\{110\} (рис. 4). Изредка обнаруживаются гра$ $ни форм <math>\{111\}, \{211\}, \{311\}.$

Перрьерит-(Се) метамиктный. Дифрактограммы перрьерита-(Се), полученные без прокаливания и прокалённого в атмосфере аргона при разных температурах, представлены на рис. 5. Дифрактограммы непрокалённого перрьерита и после прокаливания до 600 °С практически одинаковы: на кривых с фоновыми колебаниями заметны малоамплитудные пики, характерные для перрьерита-(Се).

Таблица 3

Химический состав фторапатитов (1–2), гидроксилапата (3), монацитов-(Се) (4–5) и анкилита-(Се) (6–7) (мас. %) *Table 3*

№ ан.*	1	2	3	4	5	6	7
CaO	50.86	51.33	51.50	0.56	1.00	1.51	1.77
SrO	2.18	1.87	1.81	0.80	_	17.87	17.19
MnO	_	_	0.08	_	_	_	_
Fe ₂ O ₃	_	_	_	_	_	0.14	0.26
Y,0,	-	_	_	_	_	0.34	0.54
La ₂ O ₃	0.69	_	0.63	25.75	26.10	17.99	18.28
Ce ₂ O ₃	1.47	0.69	1.41	31.97	33.04	23.67	23.15
Pr ₂ O ₃	-	_	0.39	2.02	2.31	2.15	2.51
Nd ₂ O ₃	0.54	0.62	0.52	7.31	5.97	4.98	4.93
Sm ₂ O ₃	0.37	_	_	0.66	_	_	0.41
Eu ₂ O ₃	-	0.38	0.15	_	_	_	—
Gd ₂ O ₃	-	0.42	_	0.54	—	0.58	0.24
Er ₂ O ₃	0.46	_	_	_	_	_	—
Yb ₂ O ₃	-	0.40	_	_	_	0.27	0.39
Tb ₂ O ₃	-	_	_	0.53	_	0.51	0.26
Dy ₂ O ₃	-	_	_	0.56	_	0.35	0.41
Lu ₂ O ₃	0.48	_	_	_	_	0.16	_
ThO ₂	0.36	_	0.39	0.76	0.56	0.23	—
Na ₂ Õ	-	0.66	_	_	_	_	—
Sc ₂ O ₃	0.46	_	_	_	_	_	_
P_2O_5	38.76	40.44	39.89	28.33	28.02	_	_
SiO	0.92	1.18	0.94	_	_	_	0.23
TiO	-	_	_	_	_	0.08	_
Al_2O_3	-	_	_	_	_	0.22	_
WO ₃	-	_	_	_	1.10	_	_
SO ₃	0.52	0.55	0.32	_	_	_	—
F	2.07	3.06	_	_	_	_	-
H ₂ O*	-	-	1.73	_	_	6.99	6.97
CO ₂ *	-	-	_	_	-	22.78	22.72
Сумма	100.14	101.60	99.76	99.79	98.10	100.82	100.26
$P_{2} = \frac{1}{2} \frac{1}$							

Chemical composition of fluorapatite (1-2), hydroxylapatite (3), monazite-(Ce) (4-5) and ancilite-(Ce) (6-7) (wt. %)

Расчётные формулы (1-3 на 8 катионов, 4-5 на O = 4, 6-7 на 2 катиона)

 $1. (Ca_{4.75}Sr_{0.11}Sc_{0.03}La_{0.02}Ce_{0.05}Nd_{0.02}Sm_{0.01}Er_{0.01}Lu_{0.01}Th_{0.01})_{5.02}(P_{2.87}Si_{0.08}S_{0.03})_{2.98}O_{12}(F_{0.57}O_{0.24})_{0.81};$

 $2. \ (Ca_{4.68}Na_{0.11}Sr_{0.09}Ce_{0.02}Nd_{0.02}Eu_{0.01}Gd_{0.01}Yb_{0.01})_{4.95}(P_{2.91}Si_{0.10}S_{0.04})_{3.05}O_{12}(F_{0.82}O_{0.11})_{0.93};$

 $3. (Ca_{4.77}Sr_{0.09}La_{0.02}Ce_{0.04}Nd_{0.02}Pr_{0.01}Mn_{0.01}Th_{0.01})_{4.97}(P_{2.93}Si_{0.08}S_{0.02})_{3.03}O_{12}(O_{0.06}(OH)_{1.00})_{1.06};$

 $4. \ (Ce_{0.47}La_{0.38}Nd_{0.10}Pr_{0.03}Sm_{0.01}Gd_{0.01}Tb_{0.01}Dy_{0.01}Ca_{0.02}Sr_{0.02}Th_{0.01})_{1.07}(P_{0.96}Si_{0.02})_{0.98}O_{4.00};$

 $5.\;(Ce_{0.50}La_{0.39}Nd_{0.09}Pr_{0.03}Ca_{0.04}Th_{0.01})_{1.06}P_{0.97}O_{4.00};$

 $6. (Sr_{0.67}Ca_{0.10}Al_{0.02}Fe_{0.01}Y_{0.01})_{0.81}(Ce_{0.56}La_{0.43}Nd_{0.11}Pr_{0.05}Gd_{0.01}Tb_{0.01}Dy_{0.01}Yb_{0.01})_{1.19}(CO_3)_{2.00}(OH) \cdot H_2O;$

 $7. (Sr_{0.64}Ca_{0.12}Y_{0.02}Fe_{0.01}Si_{0.01})_{0.80}(Ce_{0.55}La_{0.43}Nd_{0.11}Pr_{0.06}Sm_{0.01}Gd_{0.01}Tb_{0.01}Dy_{0.01}Yb_{0.01})_{1.20}(CO_3)_{2.00}(OH) + H_2O.$

Примечание: CO_3^* и H_2O^* – расчёт. Note: CO_3^* and H_2O^* – recalculation.





Рис. 4. Перрьерит-(Се) Вишнёвогорского месторождения.

а – фото кристалла; б–в – идеализированные формы кристаллов. Фото и рис.: Е.П. Макагонов.

Fig. 4. Perrierite-(Ce) of the Vishnevogorsk deposit.

a – photo of crystal; 6-B – idealized crystal shapes. Photo and fig.: E.P. Makagonov.



Рис. 5. Дифрактограммы непрокалённого перрьерита-(Ce) (1) и после прокаливания образцов при температурах (°C): 2 – 650; 3 – 700; 4 – 800; 5 – 1000.

Fig. 5. X-ray patterns of fresh perrierite-(Ce) (1) and after annealing at temperatures of (°C): 2 - 650; 3 - 700; 4 - 800; 5 - 1000.

Выше температуры 650 °С амплитуды характерных пиков перрьерита возрастают. Дифрактограммы, снятые с минерала, прокалённого при температурах 800 °С и 1000 °С, идентичны (см. рис. 5, графики 4 и 5). Межплоскостные расстояния перрьерита-(Се), прокалённого при 1000 °С, весьма близки к данным для перрьерита-(La) (табл. 4). Это связано с большой долей лантанового минала в исследованном минерале. С другой стороны, в химическом составе опубликованного перрьерита-(La) (Чуканов и др., 2011) также значительна доля цериевого минала Се/La = 0.85 (рассчитано нами). Рассчитанные параметры элементарной ячейки вишневогорского перрьерита-(Се): а 13.67, b 5.658, с 11.737, β 113.52°.

На кривой нагревания метамиктного перрьерита-(Се) в интервале 315–500 °С проявляются мелкие эндотермические прогибы, связанные с выделением воды (рис. 6). Потеря веса при нагревании составила 1.1 мас. %. Чётко выраженный экзотермический пик при 780 °С показывает границу полного перехода перрьерита-(Се) в кристаллическое состояние.

В ИК-спектре непрокалённого минерала проявлены широкие полосы поглощения 415, 467, 615, 648, 933, 1430, 1470, 1538, 1557, 1575, 1730 см⁻¹ (рис. 7, график 1). В спектре перрьерита-(Се), прокалённого до 1000 °С, наблюдаются более чёткие полосы с модами на частотах 474, 540, 615, 853, 913, 1058, 1122, 1543, 1561, 1578, 1720 см⁻¹ (см. рис. 7, график 2). Характер кривых как непрокалённого, так и прокалённого перрьерита Вишнёвогорского месторождения подобен опубликованным ИКспектрам перрьеритов (Chukanov, 2014).

Химический состав перрьерита-(Се) относительно постоянный и соответствует средним содержаниям химических элементов для перрьеритов. По соотношению La/Ce = 0.72 приближается к минеральному виду перрьериту-(La). Главное отличие в содержании воды, связанной со степенью метамиктности. Для определения изменения химического состава при метамиктизации микрозондовые анализы были разделены на 5 групп по сумме содержаний оксидов (мас. %): 1) более 98.5; 2) 98.5–96.0; 3) 96.0–93.0; 4) 93.0–90.0; 5) < 90.0 (табл. 5, ан. 1–5). В пробах с суммой оксидов > 98.5 мас. % среднее отклонение содержаний SiO_2 , TiO_2 , $Fe_2O_3 + FeO$ и $Ce_2O_3 + La_2O_3$ не превышают 1 % отн.; СаО и Nd₂O₃ - 6.7 %; Al₂O₃, SrO, Pr₂O₂-16 %. Эти компоненты составляют 95.3 мас. % оксидов (см. табл. 5, ан. 1). Валентность железа при расчёте анализа определена по компенсации анионного заряда.

При увеличении степени метамиктности и водонасыщения возрастает содержание Si, Ti, Sr и уменьшается содержание РЗЭ, Ca, Al. Это наглядно иллюстрируют графики изменения формульных коэффициентов по группам анализов, рассчитанных по данным из таблицы 5 (рис. 8).

На снимках в обратно-отражённых электронах водонасыщенные участки выглядят более тёмными. Обычно распределение отдельных разновидностей внутри индивидов наблюдается в виде пятен неправильной формы (рис. 9а), иногда прожилковидные. Водонасыщенные разности часто приурочены к трещинам и краям индивидов. Изредка в центральных частях отмечаются своеобразные субграфические структуры (см. рис. 9б).

Поверхности соприкосновения индивидов перрьерита-(Се) с флогопитом, алланитом и кальцитом (см. рис. 9а, г, е) частично индукционные, по отношению к апатиту– ксеноморфные.

В перрьерите-(Се) часто наблюдаются цепочечные выделения *ильменита* неправильной формы. Местами ильменит отмечается в виде пластинок, наросших на перрьерит-(Се) (см. рис. 9д). Минерал

Таблица 4

Рентгенографические данные для перрьеритов

Table 4

X-ray data for perrerite							
		1 2		3			
d _{изм} , Å	I _{изм} , %	hkl	d _{выч} , Å	d, Å	I, %	d, Å	I, %
10.86	10	001	10.76	10.758	13.4		
5.40	17	002	5.38	5.379	18.3	5.34	15
5.17	18	110	5.16	5.158	26.1	5.15	10
4.99	9	11 1	4.98	4.983	5.7	4.98	5
4.08	17	$11\overline{2}$	4.07	4.074	25.5		
3.586	22	003	3.587	3.586	12.4	3.57	10
3.547	20	$31\overline{1}$	3.549	3.549	29	3.537	40
3.453	13	112	3.451	3.449	20.7	3.435	5
3.385	6	$31\overline{2}$	3.379	3.847	2.8		
3.343	10	$40\overline{2}$	3.351	3.381	7.0		
3.199	12	$11\bar{3}$	3.202	3.203	3.9		
3.139	8	400	3.134	3.130	20.1	3.106	10
3.037	25	$40\overline{3}$	3.035	3.038	26.3	3.021	15
2.977	100	313	2.975	2.978	88.9	2.959	90
2.947	97	311	2.950	2.947	100	2.938	100
2.828	38	020	2.829	2.830	39.7	2.822	60
2.729	19	401	2.730	2.727	11.5	2.722	5
2.688	35	004	2.690	2.689	39.7	2.677	70
2.562	10	$\overline{1}$ $\overline{1}$ 4	2.564	2.564	10.5		
2.499	15	$022, 22\overline{2}$	2.490	2.504	16.8	2.495	15
2.240	15	$40\overline{5}$	2.240	2.241	9.7		
2.219	8	023	2.221	2.222	9.9	2.220	5
2.173	31	42 T	2.173	2.173	25.7		
				2.162	12.7	2.169	20
2.157	25	$11\bar{3}$	2.154	2.155	11.8	2.154	20
2.132	10	313	2.135	2.132	11.3		
2.108	10	$11\bar{5}$	2.113	2.108	3.5	2.097	5
1.948	26	223	1.948	1.9495	30.7	1.949	20
1.838	9	$16\overline{2}$	1.836	1.8375	8.5	1.821	3
1.791	11	T 32	1.795	1.7939	4.5	1.781	3
1.757	13	<u>6</u> 23	1.756	1.7572	3.6		
1.745	8	331	1.743	1.7431	3.5	1.735	5
1.727	12	224	1.725	1.7262	12.0	1.720	3
1.658	15	331	1.656	1.6556	11.8	1.650	10
1.608	9	$\overline{8}05$	1.608	1.6094	1.4		
1.593	13	315	1.595	1.5932	17.1	1.587	5
1.572	7	716	1.570	1.5718	3.9		

Примечание: 1 – перрьерит-(Се), Вишнёвогорск; 2 – перрьерит-(La) (http://database.iem.ac.ru/mincryst/rus/s_carta.php?+8545); 3 – гидротермально перекристаллизованный перрьерит, Ильмены (Ito, 1967).

Note: 1 – perrierite-(Ce), Vishnevogorsk; 2 – perrierite-(La), (http://database.iem.ac.ru/mincryst/rus/s_carta. php?+8545); 3 – hydrothermally recrystallized perrierite; Ilmeny Mountains (Ito, 1967).

содержит от 10 до 30 % пирофанитового минала, поэтому его можно отнести к марганцевой разновидности – манганильмениту (табл. 6, ан. 1–3).

Внутри индивида перрьерита-(Се) вместе с монацитом-(Се) и апатитом обнаружено зерно минерала, близкого по составу к ильмениту, но с содержанием суммы РЗЭ 7.64 мас. %. Подобное содержание характерно для минералов группы кричтонита. Химический состав минерала наиболее близок к минеральному виду из этой группы – *ловерингиту-(Се)* (см. рис. 36; см. табл. 6, ан. 4).



Рис. 6. Дериватограмма перрьерита-(Се) из Вишнёвогорского месторождения.

Fig.6. Thermograms of perrierite-(Ce) from the Vishnevogorsk deposit.

В кавернах и по периферии индивидов перрьерита-(Се) располагаются выделения *алланита-(Се)* (см. рис. 9а, в), содержащие 9.15–12.98 Се₂О₂ и 7.01–10.06 La₂O₃ (см. табл. 5, ан. 6–9).

Взаимоотношения алланита-(Се) с перрьеритом-(Се) показывают на его более позднюю кристаллизацию (см. рис. 9а, г).

В мелких кавернах в кристалле перрьерита-(Се) располагается *анкилит-(Се)*, местами совместно с алланитом-(Се) (см. рис. 9а, в, г). В анкилите-(Се) при увеличении содержания РЗЭ увеличивается содержание молекулярной воды и уменьшается содержание Sr (см. табл. 3).

Монацит-(Се) наблюдается в виде агрегата, цементирующего раздробленные части кристалла апатита внутри индивида перрьерита-(Се) (см. рис. 36). В монаците есть небольшие примеси Са, Sr и Th (см. табл. 3, ан. 4–5).

Кроме отмеченных минералов, в перрьерите-(Се) на границе с алланитом-(Се) обнаружено зерно минерала с составом (мас. %): ThO₂ 24.96; Се₂O₃ 22.13; La₂O₃ 15.59; Nd₂O₃ 4.59; Pr₂O₃ 2.34; SrO 2.70; CaO 0.54; TiO₂ 1.33; FeO 0.91; MnO 0.16; Sc₂O₃ 0.23; P₂O₅ 13.45; SiO₂ 7.45; сумма 96.38 (см. рис. 9а, Сег). Данный состав близок к «церфосфорхаттониту», который определяется как смесь хаттонита и монацита (Павленко и др., 1965). Полученный нами анализ соответствует разности монацита-(Се) с содержанием 38 % хаттонитовой молекулы. Ранее подобный минерал на Вишнёвогорском месторождении был определён как редкоземельный торогуммит (Еськова и др., 1964).

Рис. 7. Инфракрасные спектры непрокалённого перрьерита-(Се) (1) и прокалённого при температуре 1000 ° С (2).

Fig. 7. Infrared spectra of fresh perrierite-(Ce) (1) and that annealed at $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (2).

Обсуждение результатов и выводы

В районе жил № 124–134 Вишнёвогорского месторождения устанавлена последовательность кристаллизации минералов прожилков: заполнение апатит-биотит-альбитовым агрегатом трещин, сопровождаемое метасоматическим замещением этими же минералами (с примесью карбоната) амфибола и плагиоклаза в амфиболитах. После мелких подвижек, приводящих к частичному смятию и расщеплению пластинок флогопита и раздроблению кристаллов апатита, трещинки в апатите местами цементировались монацитом-(Се). На сформированные агрегаты нарастали кристаллы перрьерита-(Се) с ильменитом, а затем происходило образование алланита-(Се) и Sr-минералов. Остаточные трещины выполнялись кальцитом. Геохимически ассоциация характеризует переход от щёлочно-силикатного процесса к карбонатному. В общей последовательности развития Вишнёвогорского минерального комплекса данный парагенезис относится к поздним стадиям формирования щёлочно-карбонатитового процесса.

Перрьерит-(Се) диморфен чевкиниту-(Се). У чевкинита из щелочных комплексов Урала, прокалённого до температуры 800 °С, значения межплоскостных расстояний идентичны этому же минералу из других месторождений (Еськова и др., 1964). Возможно, что часть минералов, ранее описанных в Вишнёвогорском месторождении как чевкинит, относится к перрьериту-(Се). Для метамиктного минерала из Ильмен состава чевкинита,

27

Таблица 5

Table 5 Chemical composition of perrierite-(Ce) (1-5) and allanite-(Ce) (6-9) (wt. %) 9 № ан. 1 2 3 4 5 6 7 8 SiO, 19.81 20.02 20.31 20.37 20.53 29.51 29.74 32.34 31.77 TiO₂ 17.85 17.61 18.41 18.89 20.55 1.13 1.44 0.44 0.56 Al₂O₂ 2.22 1.92 1.80 1.77 1.46 11.08 11.13 13.69 13.51 Fe₂O₂ 5.09 3.72 1.11 0.12 17.18 17.02 17.97 FeO 3.53 4.74 4.405.14 4.11 17.14 0.54 0.65 0.64 MnO 0.57 0.52 0.48 0.15 _ 0.51 0.49 0.15 0.10 MgO 0.50 0.16 0.88 0.85 12.28 3.32 2.91 2.73 9.21 8.83 12.65 CaO 3.66 2.85BaO 0.20 0.55 2.53 1.27 1.11 1.09 SrO 1.43 1.20 1.19 1.81 1.79 1.97 _ _ ZrO. 0.16 0.29 0.54 0.11 0.18_ Nb,O, 0.25 0.20 0.45 0.32 0.13 _ Ta₂O₅ 0.26 _ _ _ _ Sc_2O_3 0.30 0.19 0.26 0.28 0.14 _ _ _ _ Y,0, 0.04 La_oO 14.96 14.45 11.94 12.24 10.24 9.34 10.06 7.84 7.01 $Ce_{2}O_{3}$ 20.92 20.41 17.82 18.30 15.87 12.16 12.98 9.15 9.57 Pr_oO 1.57 1.44 1.45 1.50 1.12 1.02 1.54 0.76 1.14 Nd₂O 4.32 4.31 4.13 4.03 3.57 2.82 2.49 1.34 2.05 Sm₂O 0.11 0.14 0.18 0.09 0.46 0.39 0.51 Eu₂O₂ 0.19 0.11 0.03 0.23 0.43 0.07 Gd₂O₂ 0.14 0.38 0.17 _ 0.22 0.29 0.04 Tb₂O₂ 0.46 0.10 _ _ 0.09 0.16 0.20 0.16 0.32 Dy₂O₃ 0.12 _ 0.11 0.04 0.05 0.03 0.08 0.33 Ho₂O₃ _ _ 0.18 0.04 Er,O, 0.07 0.85 _ _ _ 0.09 _ Yb,O, 0.16 0.06 0.02 0.27 _ _ _ 0.15 Lu₂O₂ _ 0.24 1.08 1.14 1.72 1.31 1.70 0.74 0.51 ThO, _ 0.07 0.01 0.04 0.05 0.28 _ UO. 0.03 SnO₂ 0.03 _ _ _ _ V.O. 0.49 0.41 0.19 0.45 0.38 H₂O* 1.46 1.46 1.59 1.59 99.98 97.79 94.60 91.97 87.40 98.68 99.36 98.60 99.77 Сумма 8 13 7 Кол-во ан. 8 8 1 1 1 1

Химический состав перрьерита-(Се) (1–5) и алланита-(Се) (6–9) (мас. %)

Расчётные формулы (ан. 1 – на 13 катионов, ан. 6–9 – на 8 катионов) $1. (Ce_{1.52}La_{1.10}Ca_{0.78}Nd_{0.31}Sr_{0.14}Pr_{0.11}Sm_{0.01}Tb_{0.01}Dy_{0.01}Ho_{0.01}Er_{0.01}Yb_{0.01}Lu_{0.01})\\ 4.03(Fe^{2+}_{0.59}Mg_{0.15}Mn_{0.10}Sc_{0.05}Th_{0.05}Zr_{0.02}Nb_{0.02})\\ -2.03(Fe^{2+}_{0.59}Mg_{0.15}Mn_{0.10}Sc_{0.05}Th_{0.05}Zr_{0.02}Nb_{0.02})\\ -2.03(Fe^{2+}_{0.59}Mg_{0.15}Mn_{0.15}Nn_{0.15}Nn_{0.05}Nb_{0.02}Nb_{0.02}Nb_{0.02})\\ -2.03(Fe^{2+}_{0.05}Mn_{0.05}Nn_{0$

 $Ba_{0.01})_{0.99}(Ti_{2.67}Fe^{3+}_{0.76}Al_{0.52}V_{0.06})_{4.01}Si_{3.98}O_{22};$

 $6.\ Ca_{1.01}(Ce_{0.46}La_{0.35}Nd_{0.10}Pr_{0.04}Er_{0.03}Dy_{0.01}Ho_{0.01})_{1.00}(Fe^{2+}_{0.93}Ti_{0.09})_{1.02}(Al_{1.34}Fe^{3+}_{0.40}Mg_{0.13}Mn_{0.06}Th_{0.02})_{1.94}Si_{3.03}O_{12}(OH);$

7. $Ca_{0.97}(Ce_{0.49}La_{0.38}Nd_{0.09}Pr_{0.06}Sm_{0.01})_{1.02}Fe^{2+}_{1.03}(Al_{1.34}Fe^{3+}_{0.28}Mg_{0.13}Ti_{0.11}Mn_{0.05}Th_{0.01}U_{0.01})_{1.94}Si_{3.04}O_{12}(OH);$

 $8.\ Ca_{1.00}(Ce_{0.32}La_{0.27}Ca_{0.24}Nd_{0.05}Pr_{0.03}Eu_{0.01}Sr_{0.06})_{0.98}(Fe^{2+}_{0.71}Fe^{3+}_{0.24}Ti_{0.03})_{0.98}(Al_{1.52}Fe^{3+}_{0.40}Mg_{0.07})_{1.99}Si_{3.05}O_{12}(OH);$

9. $Ca_{1.00}(Ce_{0.33}Ca_{0.28}La_{0.24}Nd_{0.07}Sr_{0.07}Pr_{0.04})_{1.03}(Fe^{2+}_{0.70}Fe^{3+}_{0.23}Ti_{0.04})_{0.97}(Al_{1.50}Fe^{3+}_{0.49}Th_{0.01})_{2.00}Si_{3.00}O_{12}(OH).$

Примечание: $H_0O^* -$ рассчитано по (OH) = 1.00. *Note:* H_2O^* – recalculated to OH = 1.00.



Рис. 8. Изменение содержаний основных химических элементов в перрьерите-(Се) при увеличении степени его гидратации.

Ф.к. – формульные коэффициенты. Номера соответствуют анализам табл. 5.

Fig. 8. Variation in contents of major chemical elements in perrierite-(Ce) at increasing the degree of its hydration.

 Φ . κ . – formula units. The numbers correspond to analyses in Table 5.



Рис. 9. Парагенезисы минералов с перрьеритом-(Се) из кальцит-флогопит-альбитовых прожилков Вишнёвогорского месторождения.

Ank – анкилит-(Ce), All – алланит-(Ce), Pr1 – перрьерит-(Ce), Pr2 – перрьерит-(Ce) гидратированный, Cer – «церфосфорхаттонит», Ca – кальцит, Ilm – ильменит, F1 – флогопит. BSE изображение.

Fig. 9. Assemblages of minerals with perrierite-(Ce) from calcite-phlogopite-albite veinlets of the Vishnevogorsk deposit.

Ank – ankilite-(Ce), All – allanite-(Ce), Pr1 – perrierite-(Ce), Pr2 – perrierite-(Ce) hydrated, Cer – «cerphosforhattonite», Ca – calcite, Ilm – ilmenite, Fl – phlogopite. BSE image.

29

Таблица б

Table 6

Химический состав ильменита (1–3) и ловерингита-(Се)? (4) (мас. %)

Chemical composition of ilmenite $(1-3)$ and loveringite-(Ce)? (4) (wt. %)						
№ ан.	1	2	3	4		
TiO ₂	47.63	48.21	50.05	47.79		
FeŐ	44.39	43.88	32.72	30.63		
MnO	4.8	5.08	14.09	9.29		
CaO	_	_	0.16	2.05		
ZrO ₂	_	_	_	0.65		
Nb ₂ Õ ₅	0.56	-	1.79	0.63		
La ₂ O ₃	0.59	1.15	_	2.18		
Ce ₂ O ₃	—	-	_	2.41		
Nd ₂ O ₃	—	-	_	0.91		
Eu ₂ O ₃	0.30	-	—	—		
Gd_2O_3	—	-	-	0.51		
Tb_2O_3	-	1.42	_	0.60		
Dy_2O_3	1.56	1.02	_	0.57		
Ho ₂ O ₃	_	-	_	0.46		
Er ₂ O ₃	0.44	-	_	-		
WO ₃	—	-	0.74	0.69		
SiO ₂	0.13	-	-	0.48		
Сумма	100.40	100.76	99.55	99.85		
Расчётные формулы (1-3 на 2 катиона, 4 – на 22 катиона)						
$1. (Fe^{2+}_{0.82}Mn_{0.10}Fe^{3+}_{0.05}La_{0.02}Dy_{0.01})_{1.00}(Ti_{0.92}Fe^{3+}_{0.07}Nb_{0.01})_{1.00}O_{3.00};$						
2. $(Fe^{2+}_{0.81}Mn_{0.11}Fe^{3+}_{0.05}La_{0.01}Tb_{0.01}Dy_{0.01})_{1.00}(Ti_{0.93}Fe^{3+}_{0.07})_{1.00}O_{3.00};$						
3. $(Fe^{2+}_{0.70}Mn_{0.31})_{1.01}(Ti_{0.96}Nb_{0.02}W_{0.01})_{0.99}O_{3.00};$						

 $4. (Ca_{0.64}Ce_{0.26}La_{0.23}Fe_{0.22}Si_{0.14}Nd_{0.09}Zr_{0.09}Nb_{0.09}Tb_{0.06}Gd_{0.05}Dy_{0.05}W_{0.05}Ho_{0.04})_{2.00}(Ti_{10.46}Fe_{7.25}Mn_{2.29})_{20.00}O_{37}.$

гидротермально перекристаллизованного при температуре 680 °С и давлении 2 кбар, была получена дифрактограмма перрьерита-(Се) (см. табл. 4, ан. 3) (Ito, 1967). Первичным диагностическим признаком перрьерита-(Се) может служить оригинальная форма кристаллов, значительно отличающаяся от морфологии чевкинитов Вишнёвых гор (Чесноков, 1961; Попова и др., 1998).

Анкилит-(Се) на данном месторождении ранее был обнаружен С.Н. Никандровым в наиболее поздних минерализованных зияющих трещинах в иной ассоциации совместно с Sr- и Na-карбонатами: доннейитом, ханнешитом, кальциостронцианитом, кальцитом, анкеритом, бурбанкитом, шортитом, троной (Никандров, 1987; 1988). Этот анкилит-(Се) отличается наличием фтора, меньшим содержанием РЗЭ с соотношением Ce₂O₃/La₂O₃ = 1.6 (против 1.1–1.3) (Пеков и др., 1996).

Таким образом, обнаруженная нами ассоциация минералов в Вишнёвых горах отмечена впервые, но, по-видимому, имеет широкое распространение.

Литература

Еськова Е.М., Жабин А.Г., Мухитдинов Г.Н. Минералогия и геохимия редких элементов Вишнёвых гор. М.: Наука, 1964. 320 с.

Никандров С.Н. Новый тип акцессорной редкометалльной минерализации в Вишнёвогорском щелочном комплексе // Геология, минералогия и полезные ископаемые Южного Урала: Тез. докл. Школы-семинара молодых геологов. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1987. С. 40–49.

Никандров С.Н. Поздняя акцессорная минерализация в Вишнёвогорском щёлочном комплексе // Новые данные по минералогии Урала. Свердловск: УрО АН СССР. 1988. С. 60–70.

Павленко А.С., Орлова Л.П., Ахманова М.В. Церфосфорхаттонит – минерал группы монацита // Тр. Минерал. музея АН СССР, 1965. Вып. 16. С. 166–174.

Пеков И.В., Куликова И.М., Никандров С.Н. О составе редкоземельных карбонатов из гидротермалитов Вишнёвогорского щелочного комплекса // Уральская летняя минералогическая школа–1996. Екатеринбург: УГГГА, 1996. С. 137–141. Попова В.И., Исаков М.Г., Муфтахов В.А. Новые данные о крупных кристаллах чевкинита из Вишнёвых гор // Уральский геологический журнал. 1998. № 6. С. 42–47.

Портнов А. М. Стронциевый перрьерит в северном Прибайкалье // Докл. АН СССР. 1964. Т. 156. № 3. С. 579–581.

Роненсон Б.М. Происхождение миаскитов и связь с ними редкометалльного оруденения. М.: Недра, 1966. 173 с.

Семёнов Е.И. Минералогия Ловозёрского щелочного массива. М.: Наука, 1972. 307 С.

Чесноков Б.В. Кристаллы чевкинита из Вишнёвых гор на Урале // Зап. ВМО. 1961. Ч. 90. Вып. 3. С. 281–282.

Чуканов Н.В., Бласс Г., Пеков И.В., Белаковский Д.И., Ван К.В., Расцветаева Р.К., Аксёнов С.М. Перрьерит-(La) (La,Ce,Ca)₄Fe²⁺(Ti,Fe)₄(Si₂O₇)O₈ – новый вид из вулканического района Айфель, Германия // Зап. РМО. 2011. № 6. С. 34–44.

Bonatti S., Gottardi G. Perrierite, nuovo minerale ritrovato nella sabbia di Nettuno (Roma) // Atti (Rend.) Accad. Naz. Lincei. 1950. Ser. 8. V. 9. P. 361–368.

Chukanov N.V. Infrared Spectra of Mineral Species: Extended Library. Springer-Verlag GmbH. Dordrecht – Heidelberg – New York – London, 2014. 1726 p.

Ito J. A study of chevkinite and perrierite // Amer. Min. 1967. № 52. P. 1094–1104.

Lima-de-Faria J. Heat treatment of chevkinite and perrierite // Mineral. Mag. 1962. V. 33. P. 42–47.

Pasero M., Ferraris R., Kampf A.R., Pekov I.V., Rakovan J., White T.J. Nomenclature of the apatite supergroup minerals // Eur. J. Mineral. 2010. N_{22} . P. 163–179.

Raade G. Contribution to the Mineralogy of Norway No 43. Perrierite from the Sogndal anorthosite, South Norway // Norsk Geologisk Tidsskr. 1970. V. 50. P. 241–243.

Segalstad T. V., Larsen A.O. Chevkinite and perrierite from the Oslo region, Norway // Amer. Min. 1978. V. 63. P. 499–505.

Takubo J., Nishimura S. On tscheffkinite from Kobe-mura, Kyoto Prefecture, Japan // Mem. Coll. Sci., Univ. of Kyoto. 1953. Ser. B. V. 20. P. 323–328.

Поступила в редакцию 15 сентября 2016 г.