

**И.Р. Рахимов**

Институт геологии УФИЦ РАН, г. Уфа

## МЫШЬЯКОВИСТЫЙ АПАТИТ ИЗ ИЗВЕСТКОВЫХ СКАРНОВ КАНАКАЙСКОГО Fe-МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

В околорудном мраморе Канакайского скарново-магнетитового месторождения был обнаружен мышьяковистый апатит, образующий мелкие идиморфные и субидиморфные кристаллы, приуроченные к трещинам. Содержание  $As_2O_3$  в нём достигает 0.9 мас. % (As 0.04 ф.е.), и характерны стабильные примеси  $SiO_2$  (0.35–1.33 мас. %),  $SO_3$  (0.28–0.63 мас.%) и Cl (0.09–0.30 мас. %). Он мог кристаллизоваться в пост-рудную стадию при проработке пород гидротермальными флюидами, относительно богатыми As, S и Cl.

*Ключевые слова:* Канакайское Fe-месторождение, As-apatит, мрамор.

**DOI: 10.17072/chirvinsky.2023.225**

**Введение.** Апатит  $(Ca_5(PO_4)_3(F-Cl-OH))$  является главным представителем минералов группы апатита и встречается во многих типах пород как сквозной аксессуарный минерал. Катион  $Ca^{2+}$  в нем может быть замещён  $Pb^{2+}$ ,  $REE^{3+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  и др. [4]. Ортофосфатные группы  $(PO_4)^{3-}$  могут быть замещены анионами  $(SiO_4)^{4-}$ ,  $(SO_4)^{2-}$ ,  $(AsO_4)^{3-}$ ,  $(VO_4)^{3-}$ ,  $(AlO_4)^{5-}$ ,  $(CrO_4)^{3-}$  и др. Анионы  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $OH^-$  могут взаимно замещаться, образуя непрерывный изоморфный ряд. Способность апатита концентрировать редкоземельные элементы, гадолины и серу давно используется как индикатор условий образования различных рудно-магматических и метасоматических систем [1, 2 и мн. др.]. В околорудных породах мелкого Канакайского скарново-магнетитового месторождения на Южном Урале была обнаружена редкая мышьяковистая разновидность апатита, что требует выяснения причин и условий кристаллизации данного минерала.

**Результаты и их обсуждение.** Рудное тело Канакайского месторождения представляет собой меридионально вытянутую на 0.3 км линзу мартитизированных магнетитов, в средней части пережатую, и приуроченную к линзам известняков в туфопесчаниках улутауской свиты на контакте с габбровым телом утлыкташского комплекса. Околорудные породы представлены мраморизованными известняками и мраморами, гранат-эпидотовыми скарнами и хлорит-полевошпат-кварцевыми роговиками. В скарнах встречаются многочисленные, но мелкие зёрна пирита, хаклькопирита, кобальтина, апатита и других аксессуарных минералов.

Апатит был встречен в трёх образцах: U<sub>18</sub>-17 (мрамор), U<sub>18</sub>-26 (скаполит-эпидот-хлорит-полевошпат-кварцевый роговик) и U<sub>22</sub>-34с (гранат-эпидотовый скарн). Этот минерал образует мелкие (от нескольких мкм до 0.1 мм) ксеноморфные, реже субидiomорфные и идиоморфные зёрна, образующие рассеянные скопления в матрице из скаполита, эпидота, кварца, альбита, хлорита и других минералов (рис., а, б). По результатам рентгенопектрального анализа, проведённого с помощью ЭДС-приставки Oxford Instruments на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega Compact (Институт геологии УФИЦ РАН), выявлено, в породах развит фторапатит (F 1.7–3.7 мас. %, табл.) с небольшим количеством Cl и OH (расчётное). В образце U<sub>18</sub>-17 был обнаружен мышьяковистый апатит с содержанием As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.25–0.88 мас. % (ан. 1–8, см. табл.). Он образует идиоморфные и субидiomорфные кристаллы размером до 12 мкм, приуроченные к трещинам в мраморе, к которым также приурочены и безмышьяковый апатит, и магнетит (рис. в, г). As-apatит характеризуется стабильно повышенной концентрацией кремния (SiO<sub>2</sub> 0.35–1.33 мас. %), серы (SO<sub>3</sub> 0.28–0.63 мас.%) и хлора (Cl 0.09–0.30 мас. %) по сравнению с безмышьяковым апатитом (SiO<sub>2</sub> 0–0.67, SO<sub>3</sub> 0–0.59 и Cl 0–0.34 мас.%), где их содержания сильно варьируют. Например, в одном зерне апатита определено содержание Cl 1.36 % (ан. 12, см. табл.). Известны парные замещения в структуре апатита, например (PO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup> на (SiO<sub>4</sub>)<sup>4-</sup> и (SO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup> [4], Ca<sup>2+</sup> + P<sup>5+</sup> на REE<sup>3+</sup> + Si<sup>4+</sup>, Ca<sup>2+</sup> на REE<sup>3+</sup> + Na<sup>+</sup> [5]. Исходя из наших данных, можно предположить замещение (PO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup> одновременно тремя анионами – (SiO<sub>4</sub>)<sup>4-</sup>, (SO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup> и (AsO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup>. В одном из зёрен As-apatита определено 0.19 мас. % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (ан. 8, см. табл.). В некоторых анализах выявлено повышенное содержание (выше предела обнаружения ЭДС-детектора) Fe (до 0.15–0.30 %) и MgO (до 0.22–0.40 %), реже Na<sub>2</sub>O (до 0.16 %), но какие-либо закономерности этого пока не выяснены.

Апатит кристаллизуется в широком интервале физико-химических условий, однако его состав часто позволяет интерпретировать эти условия [1, 2]. Мышьяковистый апатит, судя по доступной опубликованной литературе, является очень редким [3] и условия его формирования изучены слабо. В изученных породах стабильные концентрации Cl в As-apatите являются свидетельством образования в гипогенных условиях, а не гипергенных. Экспериментальные работы показывают, что As замещает P в структуре апатита виде пятивалентного и реже – трёхвалентного иона в гидротермальных условиях и что данный процесс чувствителен к составу флюида [6].

Таблица

*Химический состав апатита из известковых скарнов  
Канакайского Fe-месторождения*

| №                                 | CaO   | Na <sub>2</sub> O | SO <sub>3</sub> | FeO   | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | MgO   | As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | SiO <sub>2</sub> | Cl    | F     | O=F,Cl | Total  |
|-----------------------------------|-------|-------------------|-----------------|-------|-------------------------------|-------|--------------------------------|-------------------------------|------------------|-------|-------|--------|--------|
| 1                                 | 56.87 | –                 | 0.63            | –     | –                             | –     | 0.88                           | 40.41                         | 0.47             | 0.29  | 3.25  | 1.434  | 101.37 |
| 2                                 | 57.21 | –                 | 0.28            | –     | –                             | –     | 0.25                           | 38.44                         | 0.49             | 0.09  | 3.68  | 1.570  | 99.01  |
| 3                                 | 55.48 | –                 | 0.6             | –     | –                             | –     | 0.81                           | 39.3                          | 0.41             | 0.3   | 3.32  | 1.466  | 98.754 |
| 4                                 | 56.24 | –                 | 0.53            | –     | –                             | –     | 0.44                           | 39.38                         | 0.35             | 0.28  | 3.13  | 1.381  | 98.969 |
| 5                                 | 54.71 | –                 | 0.48            | 0.26  | –                             | –     | 0.51                           | 38.03                         | 1.33             | 0.26  | 3.31  | 1.452  | 97.438 |
| 6                                 | 54.56 | –                 | 0.33            | –     | –                             | –     | 0.38                           | 38.27                         | 0.54             | 0.15  | 3.19  | 1.377  | 96.043 |
| 7                                 | 54.38 | –                 | 0.41            | 0.15  | –                             | 0.4   | 0.49                           | 38.76                         | 1.54             | 0.23  | 2.9   | 1.273  | 97.987 |
| 8                                 | 55.46 | –                 | 0.36            | –     | 0.19                          | –     | 0.37                           | 38.11                         | 0.46             | 0.25  | 2.65  | 1.172  | 96.678 |
| 9                                 | 56.62 | 0.16              | 0.59            | 0.3   | –                             | 0.22  | –                              | 42.26                         | –                | 0.34  | 3.28  | 1.458  | 102.31 |
| 10                                | 57.73 | –                 | 0.26            | –     | –                             | –     | –                              | 42.21                         | –                | –     | 3.89  | 1.638  | 102.45 |
| 11                                | 53.82 | –                 | –               | –     | –                             | –     | –                              | 42.3                          | –                | –     | 3.67  | 1.545  | 98.245 |
| 12                                | 53.8  | –                 | –               | 0.22  | –                             | –     | –                              | 42.55                         | –                | 1.36  | 1.66  | 1.006  | 98.584 |
| 13                                | 53.24 | –                 | –               | 0.15  | –                             | –     | –                              | 42.07                         | 0.67             | –     | 3.54  | 1.491  | 98.179 |
| 14                                | 55.6  | –                 | –               | –     | –                             | –     | –                              | 41.19                         | –                | –     | 3.57  | 1.503  | 98.857 |
| 15                                | 54.37 | –                 | –               | –     | –                             | –     | –                              | 42.48                         | –                | –     | 3.69  | 1.554  | 98.986 |
| 16                                | 55.53 | –                 | –               | –     | –                             | –     | –                              | 41.22                         | –                | –     | 3.51  | 1.478  | 98.782 |
| 17                                | 55.57 | –                 | –               | 0.18  | –                             | –     | –                              | 41.15                         | 0.58             | –     | 3.09  | 1.301  | 99.269 |
| Формульные единицы (O+F+Cl+OH=13) |       |                   |                 |       |                               |       |                                |                               |                  |       |       |        |        |
| l                                 | Ca    | Na                | S               | Fe    | V                             | Mg    | As                             | P                             | Si               | Cl    | F     | OH     | Total  |
| 2                                 | 5.290 | 0                 | 0.018           | 0     | 0                             | 0     | 0.013                          | 2.809                         | 0.042            | 0.013 | 1.004 | 0      | 9.186  |
| 3                                 | 5.116 | 0                 | 0.039           | 0     | 0                             | 0     | 0.042                          | 2.864                         | 0.035            | 0.044 | 0.904 | 0.053  | 9.097  |
| 4                                 | 5.185 | 0                 | 0.034           | 0     | 0                             | 0     | 0.023                          | 2.869                         | 0.030            | 0.041 | 0.852 | 0.107  | 9.141  |
| 5                                 | 5.115 | 0                 | 0.031           | 0.019 | 0                             | 0     | 0.027                          | 2.809                         | 0.116            | 0.038 | 0.913 | 0.048  | 9.118  |
| 6                                 | 5.177 | 0                 | 0.022           | 0     | 0                             | 0     | 0.020                          | 2.869                         | 0.048            | 0.023 | 0.893 | 0.084  | 9.136  |
| 7                                 | 5.041 | 0                 | 0.027           | 0.011 | 0                             | 0.052 | 0.026                          | 2.839                         | 0.133            | 0.034 | 0.793 | 0.173  | 9.128  |
| 8                                 | 5.260 | 0                 | 0.024           | 0     | 0.011                         | 0     | 0.020                          | 2.856                         | 0.041            | 0.038 | 0.742 | 0.221  | 9.211  |
| 9                                 | 5.003 | 0.026             | 0.037           | 0.021 | 0                             | 0.027 | 0                              | 2.950                         | 0                | 0.048 | 0.855 | 0.097  | 9.063  |
| 10                                | 5.091 | 0                 | 0.016           | 0     | 0                             | 0     | 0                              | 2.942                         | 0                | 0     | 1.013 | 0      | 9.049  |
| 11                                | 4.900 | 0                 | 0               | 0     | 0                             | 0     | 0                              | 3.043                         | 0                | 0     | 0.986 | 0.014  | 8.943  |
| 12                                | 4.941 | 0                 | 0               | 0.016 | 0                             | 0     | 0                              | 3.088                         | 0                | 0.198 | 0.450 | 0.352  | 9.044  |
| 13                                | 4.842 | 0                 | 0               | 0.011 | 0                             | 0     | 0                              | 3.023                         | 0.057            | 0     | 0.950 | 0.050  | 8.933  |
| 14                                | 5.082 | 0                 | 0               | 0     | 0                             | 0     | 0                              | 2.975                         | 0                | 0     | 0.963 | 0.037  | 9.056  |
| 15                                | 4.917 | 0                 | 0               | 0     | 0                             | 0     | 0                              | 3.036                         | 0                | 0     | 0.985 | 0.015  | 8.953  |
| 16                                | 5.079 | 0                 | 0               | 0     | 0                             | 0     | 0                              | 2.979                         | 0                | 0     | 0.948 | 0.052  | 9.058  |
| 17                                | 5.064 | 0                 | 0               | 0.013 | 0                             | 0     | 0                              | 2.963                         | 0.049            | 0     | 0.831 | 0.169  | 9.090  |

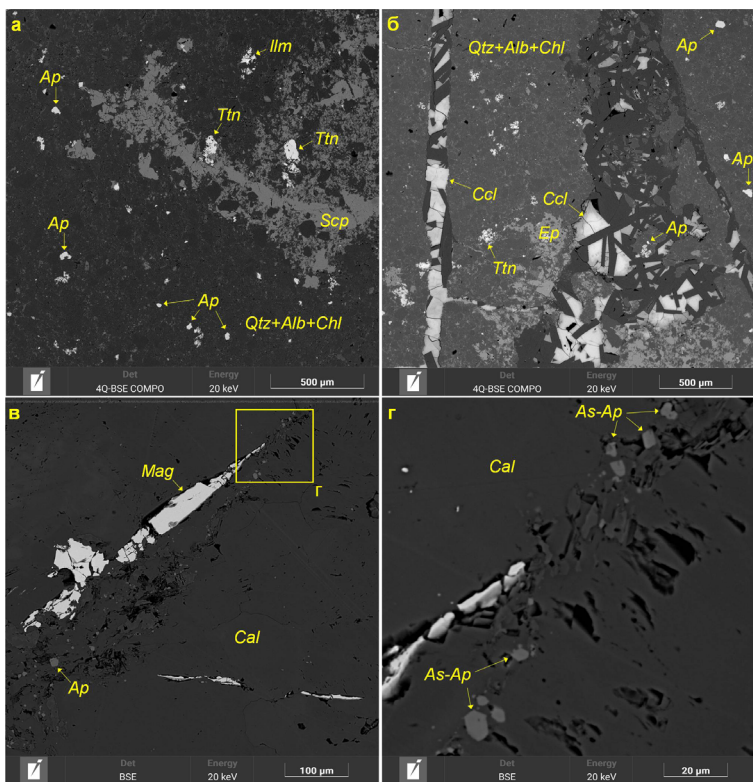


Рис. BSE-изображения апатит-содержащих метаморфических пород Канакайского Fe-месторождения: (а) и (б) – роговик (обр.  $U_{18}$ -26), (в) и (г) – мрамор ( $U_{18}$ -17).  
Примечание: *Alb* – альбит, *Ap* – апатит, *As-Ap* – мышьяковистый апатит, *Cal* – кальцит, *Ccl* – хризколла, *Chl* – хлорит, *Ep* – эпидот, *Ilm* – ильменит, *Mag* – магнетит, *Qtz* – кварц, *Scp* – скаполит, *Ttn* – титанит

Автор предполагает, что кристаллизация апатита могла происходить на разных стадиях, как при син-, так и пост-рудных условиях. As-апатит, вероятно, кристаллизовался в пост-рудную стадию при проработке пород гидротермальными флюидами, относительно богатыми As, S и Cl. Он отличается от безмышьякового апатита не только по химическому составу, но и морфологии кристаллов, что свидетельствует о его самостоятельном происхождении, а не как о продукте изменения раннего апатита. Источником As и S могли быть сульфиды (пирит, халькопирит) и сульфоарсениды (кобальтин), кристаллизовавшиеся в более раннюю син-рудную стадию, и частично растворённые в пост-рудных условиях.

**Выводы.** 1) В околорудном мраморе Канакайского Ферместорождения был обнаружен редкий мышьяковистый апатит ( $\text{As}_2\text{O}_3$  до 0.9 мас. %, As 0.04 ф.е.), содержащий стабильные примеси кремния ( $\text{SiO}_2$  0.35–1.33 мас. %), серы ( $\text{SO}_3$  0.28–0.63 мас.%) и хлора (Cl 0.09–0.30 мас. %).

2) As-apatite образует мелкие идиоморфные и субидиоморфные кристаллы, приуроченные к трещинам в мраморе.

3) As-apatite мог кристаллизоваться в пост-рудную стадию при проработке пород гидротермальными флюидами, относительно богатыми As, S и Cl.

*Исследования поддержаны грантом РФФ № 22-77-10049. Аналитические работы выполнены при финансовой поддержке госбюджетной темы № FMRS-2022-0012 ИГ УФИЦ РАН.*

#### *Библиографический список*

1. Рахимов И.Р., Готтман И.А., Холоднов В.В., Червяковский В.С. Геохимия акцессорного апатита из Cu-Ni-сульфидоносных ультрамафит-мафитов худолазовского комплекса (Южный Урал) как индикатор магматических и метасоматических процессов // Геология и геофизика. 2022. № 12. С. 1670–1691.
2. Холоднов В.В., Бушляков И.Н. Галогены в эндогенном рудообразовании. Екатеринбург, УрО РАН, 2002. 392 с.
3. Gianfagna A., Mazziotti-Tagliani S., Croce A., Allegrina M., Rinaudo C. As-rich apatite from Mt. Calvario: characterization by micro-Raman spectroscopy // The Canadian Mineralogist. 2015. V. 52. I. 5. P. 799–808.
4. Hughes J.M., Rakovan J. The crystal structure of apatite,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH}, \text{Cl})$  // Rev. Mineral. Geochem. 2002. V. 48. I. 1. P. 1–12.
5. Ladenburger S., Marks M.A.W., Upton B., Hill P., Wenzel T., Markl G. Compositional variation of apatite from rift-related alkaline igneous rocks of the Gardar Province, South Greenland // Am. Mineral. 2016. V. 101. I. 3. P. 612–626.
6. Liu W., Mei Y., Etschmann B., Brugger J., Pearce M., Ryan C.G., Borg S., Wykes J., Kappen P., Paterson D., Boesenberg U., Garrevoet J., Moorhead G., Falkenberg G. Arsenic in hydrothermal apatite: Oxidation state, mechanism of uptake, and comparison between experiments and nature // Geochim. Cosmochim. Acta. 2017. V. 196. P. 144–159.

## ARSENIC APATITE FROM THE CALCAREOUS SKARNS OF THE KANAKAY FE-DEPOSIT (SOUTHERN URALS)

**I.R. Rakhimov**

*rigel92@mail.ru*

In the near-ore marble of the Kanakai skarn-magnetite deposit, arsenic apatite was found, which forms small euhedral and subhedral crystals confined to cracks. The  $\text{As}_2\text{O}_3$  content in it reaches 0.9 wt %. % (As 0.04 apfu), and stable impurities of  $\text{SiO}_2$  (0.35–1.33 wt %),  $\text{SO}_3$  (0.28–0.63 wt %), and Cl (0.09–0.30 wt %) are typical. It could have crystallized into the post-ore stage when the rocks underwent to hydrothermal fluids relatively rich in As, S, and Cl.

*Keywords: Kanakai Fe-deposit, As-apatite, marble.*