УДК 553.9+553.21

РЕДКОЗЕМЕЛЬНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ В ТЕРРИГЕННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ШАТАКСКОГО КОМПЛЕКСА (ЮЖНЫЙ УРАЛ): ВИДОВОЕ РАЗНООБРАЗИЕ И ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА

© 2024 г. С. Г. Ковалев*, С. С. Ковалев, А. А. Шарипова

Институт геологии УФИЦ РАН, ул. Карла Маркса, 16/2, Уфа, 450077, Россия

*e-mail: kovalev@ufaras.ru Поступила в редакцию 21.06.2023 г. После доработки 19.07.2023 г. Принята к публикации 04.09.2023 г.

В результате изучения терригенных пород шатакского комплекса, включающего отложения кузьелгинской и каранской подсвит машакской свиты (RF₂) обнаружены многочисленные редкоземельные минералы: алланит-(Ce), монацит-(Ce), монацит-(Nd), ксенотим-(Y), РЗЭ-содержащий эпидот и неидентифицированные соединения.

Установлено, что при метаморфизме терригенных пород детритовый циркон выступает в качестве селективного концентратора иттрия, тяжелой группы редкоземельных элементов и тория. Проведенный сравнительный анализ показал, что по химическому составу редкоземельные минералы (монацит-(Ce) и ксенотим-(Y)) из пород шатакского комплекса существенно отличаются от аналогов из других комплексов, расположенных на западном склоне Южного Урала присутствием в монаците гадолиния, а в ксенотиме — легкой группы РЗЭ, представленной Ce, Nd и Sm. При близости термобарических параметров метаморфизма, характеризующих степень изменения пород структурно-вещественных комплексов западного склона Южного Урала, одним из основных факторов, определяющих особенности состава редкоземельных минералов, является химизм среды минералообразования.

Кючевые слова: западный склон, Южный Урал, шатакский комплекс, редкоземельная минерализация, алланит-(Се), монацит-(Се), ксенотим-(Ү), РЗЭ-содержащий эпидот **DOI**: 10.31857/S0024497X24010027

Генетическая природа, источники вещества и механизмы его перераспределения при формировании редкоземельной минерализации являются предметом острых дискуссий. В частности, активно обсуждаются вопросы метаморфогенного генезиса минералов редкоземельных элементов (P3Э) [Wing et al., 2003; Gibson et al., 2004; Kohn, Malloy, 2004; Finger, Krenn, 2006; Tomkins et al., 2007; Janots et al., 2009; Савко и др., 2010 и др.]. Большое количество публикаций посвящено редкоземельному минералообразованию в породах, выступающих в качестве рудных либо рудоносных формаций на этот вид минерального сырья [Кулешевич, Дмитриева, 2012; Anenburg et al., 2015 и др.].

Шатакский комплекс является частью машакской свиты (RF_2), распространенной на хребте Большой Шатак. Несмотря на значительное количество публикаций, посвященных различным аспектам геологического строения комплекса, литологии и петрографии, слагающих его пород, а также отдельным вопросам стратиграфии, геохимии и минералогии [Парначев и др., 1986; Пучков, 2000, 2010; Маслов и др., 2004, 2018; Ковалев, Высоцкий, 2006, 2008, 2018а и др.], многие проблемы остаются либо дискуссионными, либо практически полностью не освещенными в современной литературе. В частности, слабо изучена детальная минералогия практически всех петротипов пород, входящих в состав комплекса. Концентрация внимания в данной работе на редкоземельной минерализации в терригенных породах шатакского комплекса обусловлена тем, что в последнее время минералы редких земель были обнаружены в различных структурновещественных комплексах западного склона Южного Урала. Вероятно, одним из первых привлек внимание к этому вопросу А. А. Алексеев [Алексеев и др., 2003; Алексеев, Тимофеева, 2007], который описал редкоземельные фосфаты в породах суранской, юшинской, машакской и зигазино-комаровской свит нижнего и среднего рифея, а также в аллювиальных отложениях водотоков бассейна реки Белой на западном склоне Южного Урала. В последнее время информация о площади распространение редкоземельной минерализации в регионе, ее приуроченность к различным структурно-вещественным комплексам и видовое разнообразие существенно увеличилась [Ковалев и др., 2017а, 20176; Ковалев, Ковалев, 2023 и др.].

Целью данной работы является детальная характеристика редкоземельной минерализации, обнаруженной в терригенных образованиях шатакского комплекса, который представляет собой часть машакской свиты (RF₂), распространенную на хребте Большой Шатак. В данной работе в его





 архей-протерозойские отложения нерасчлененные, 2 – нижнерифейские отложения нерасчлененные, 3 – среднерифейские отложения нерасчлененные, 4 – юшинская свита, 5 – нерасчлененные отложения зигазино-комаровской и авзянской свит, 6 – зигальгинская свита, 7 – машакская свита, 8 – верхнерифейские отложения нерасчлененные, 9 – риодациты, 10 – базальты, 11 – конгломераты, 12 – песчаники, 13 – сланцы, алевросланцы, 14 – точки отбора проб. составе рассматриваются отложения кузъелгинской и каранской подсвит. Первая представлена так: в нижней части терригенными породами (85– 100 м), в средней преобладают базальты с пластами конгломератов (130–140 м), в верхней – риолиты мощностью до 180 м. Вторая сложена эффузивами основного состава, песчаниками, туфопесчаниками, конгломератами и алевролитами общей мощностью отложений до 570 м (рис. 1). Среднерифейский возраст пород основан на инструментальном определении возраста циркона из базальтоидов различными методами: методом CA-TIMS (CA-ID-TIMS) по 207 Pb/ 206 Pb и 206 Pb/ 238 U отношениям – 1380.6±1.1 млн лет и 1380.1±0.5 млн лет [Пучков, 2010].

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Минералы были обнаружены и изучены на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega Compact с энерго-дисперсионным анализатором Xplorer Oxford Instruments (ИГ УФИЦ РАН, г. Уфа). Обработка спектров производилась автоматически с помощью программного пакета AzTec One по методике TrueQ. Параметры съемки соответствовали: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 4 нА, время накопления спектра в точке 60 с в режиме Point&ID, диаметр пучка ~3 мкм. При анализе использовался встроенный комплект эталонов Oxford Instruments Standards, представленный природными и синтетическими соединениями. Формулы минералов рассчитывались по методике [Булах, 1967; Кривовичев, Гульбин, 2022].

Концентрации редкоземельных элементов определены методом ICP-MS в ЦИИ ВСЕГЕИ (г. Санкт-Петербург). Точность измерения составила (в г/т): La - 0.01; Ce - 0.01; Pr - 0.01; Nd - 0.01; Sm - 0.005; Eu - 0.005; Gd - 0.01; Tb - 0.005; Dy - 0.01; Ho - 0.005; Er - 0.01; Tm - 0.005; Yb - 0.01; Lu - 0.005. Анализ подготовленных растворов проводился на приборах ELAN-6100 DRC и Agilent 7700 с использованием компьютерной программы обработки данных TOTALQUANT.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Осадочные породы слагают около 75% объема шатакского комплекса и представлены преимущественно конгломератами и песчаниками. Алевролиты, алевросланцы и глинистые сланцы встречаются относительно редко. Конгломераты развиты на нескольких стратиграфических уровнях. Они на 70-80% сложены хорошо окатанными обломками кварцитопесчаников и кварцитов, реже — железистых кварцито-песчаников и микрокварцитов. Цемент – кварцевый песчанистый материал и мелкочешуйчатая серицит-хлоритовая масса. Песчаники представлены кварцевыми разностями, на 80-90% состоящими из обломков кварца с хлорит-серицитовым цементом. Алевролиты, алевросланцы и глинистые сланцы встречаются в тонком переслаивании друг с другом, реже слагают самостоятельные маломощные горизонты и пачки.

Распределение РЗЭ в конгломератах шатакского комплекса характеризуется широким разбросом значений (на два порядка) всей группы РЗЭ при практически полной идентичности спектров (рис. 2в), что, на наш взгляд, обусловлено переменным количеством кварцевого материала галек в пробах. При этом степень фракционирования РЗЭ колеблется в очень широких пределах:



Рис. 2. Нормализованное распределение РЗЭ в терригенных породах шатакского комплекса Континентальная кора – по работе [Rudnick, Gao, 2003]. Содержания РЗЭ в песчаниках – по работе [Маслов и др., 2020].

	Номер п/п										
D	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Элемент	Номер обр.										
	C1/146	C1/146	C1/146	C1/171	C41/273	C1/287.5	C41/213	C1/146	C41/273	C41/273	
SiO ₂	37.55	37.85	36.37	32.89	33.99	35.26	35.19	34.44	37.85	36.37	
Al_2O_3	24.27	23.58	23.84	19.03	18.84	23.17	21.77	21.73	23.58	23.84	
CaO	16.7	16.06	16.41	13.18	12.82	16.67	16.23	15.9	16.06	16.41	
FeO	10.18	10.31	9.76	12.75	12.98	10.48	10.84	9.95	10.31	9.76	
La ₂ O ₃	1.94	2.24	1.82	3.27	6.17	2.27	2.17	1.46	2.24	1.82	
Ce ₂ O ₃	5.42	6.83	6.09	9.89	11.16	7.07	7.46	6.08	6.83	6.09	
Pr_2O_3	_			1.29	1.01	1.01 – 0.97		0.91	—		
Nd_2O_3	2.54	2.80	2.90	4.49	2.37	3.45	4.08	3.35	2.80	2.9	
Sm_2O_3		_		0.79	—			0.86			
Сумма	98.6	99.67	97.19	97.58	99.34	98.37	98.71	94.68	99.67	97.19	
			Крис	таллохимі	ические ко	ээффицие	нты				
Si	3.12	3.16	3.09	3.01	3.08	3.01	3.04	3.06	3.16	3.09	
Al	2.38	2.32	2.39	2.06	2.01	2.33	2.22	2.28	2.32	2.39	
Ca	1.49	1.44	1.49	1.29	1.24	1.52	1.50	1.51	1.44	1.49	
Fe	0.71	0.72	0.69	0.98	0.98	0.75	0.78	0.74	0.72	0.69	
La	0.06	0.07	0.06	0.11	0.21	0.07		0.05	0.07	0.06	
Ce	0.17	0.21	0.19	0.33	0.37	0.22	0.24	0.20	0.21	0.19	
Pr	—			0.04	0.03 0.03			0.03			
Nd	0.08		0.09	0.15	0.08	0.11	0.13	0.11	0.08	0.09	
Sm		-		0.02		_		0.03	-	_	
0					12	2.5					

Таблица 1. Репрезентативная выборка химического состава алланита-(Се) и РЗЭ-содержащего эпидота из терригенных пород шатакского компплекса (мас. %)

Примечание. 1–5 – алланит-(Се), 6–10 – эпидот. Номера образцов соответствуют номерам на рис. 1в, 1г. Здесь и далее прочерк – количество элемента меньше точности метода определения.

La_n/Lu_n – от 0.12 до 2.87, Ce_n/Yb_n – от 0.55 до 10.89, как и дифференцированность легкой (La_n/Sm_n – 0.17–1.13) и тяжелой (Gd_n/Yb_n – 0.4–4.51) групп. Конфигурация нормализованного на континентальную кору по [Rudnick, Gao, 2003] тренда распределения РЗЭ в песчаниках близка к таковой, характеризующей конгломераты (см. рис. 2в), но при значительно меньшем разбросе значений. Так, степень фракционирования колеблется в узких пределах (La_n/Lu_n – от 1.82 до 2.9, Ce_n/Yb_n – от 1.89 до 2.71), как и дифференцированность легкой (La_n/Sm_n – 0.89–0.93) и тяжелой (Gd_n/Yb_n – 1.57–1.77) групп.

В результате детального изучения минералогии терригенных пород шатакского комплекса обнаружены многочисленные редкоземельные минералы: алланит-(Се), монацит-(Се), монацит-(Nd), ксенотим-(Y), неидентифицированные соединения, а также РЗЭ-содержащий эпидот, характеристика которых приводится ниже.

Алланит-(*Ce*) самый распространенный минерал во всех разновидностях пород шатакского комплекса. Он встречается в виде ксеноморфных выделений и удлиненно-таблитчатых кристаллов размером до 50 мкм (рис. 3a-3r). Кроме того, часто фиксируются его агрегаты размером 200×400 мкм, сложенные спутанно-удлиненными индивидами (см. рис. 36). По химическому составу все обнаруженные алланиты относятся к цериевой разновидности $Ce_2O_3 \ge La_2O_3 \pm (Pr_2O_3) + Nd_2O_3$ (табл. 1). Кроме того, в составе минерала установлен иттрий в количестве 0.19-0.77 мас. %.



Рис. 3. Микрофотографии алланита (а–г) и РЗЭ-содержащего эпидота из терригенных пород шатакского комплекса с результатами съемки объекта (д) в характеристических лучах La, Ce, Nd Индексы микрофотографий соответствуют номерам проб на рис. 1в, 1г: а – C1/287.5; б, в, д – C1/146; г – C41/273. *Сокращения:* all – алланит, hl – хлорит, q – кварц.

В горизонте переслаивания песчаников и сланцев каранской подсвиты (см. рис. 1г, обр. С41/213) встречены относительно крупные (до 1 мм по удлинению) ксеноморфные выделения алланита нестехиометричного состава $((Ca_{0.71} Ce_{0.22} La_{0.07} Pr_{0.05} Nd_{0.11})_{1.16} (Al_{0.31} Fe_{0.50})$ $Mg_{0,03})_{0.84}$ (Si_{1.98} Al_{1.02}) Σ_3 O₈; (Ca_{0.67} Ce_{0.26} La_{0.07} Pr_{0.04} Nd_{0.11}) _{Σ1.15} (Al_{0.33} Fe_{0.50} Mg_{0.02}) _{Σ0.85} (Si_{1.98} $Al_{1.02}$) $\Sigma_3 O_8$; (Ca_{1.76} Ce_{0.17} La_{0.07} Nd_{0.07} Pr_{0.04}) $\Sigma_{2.11}$ $(Al_{2.07} Fe_{0.78} Mg_{0.04}) \Sigma_{2.89} (Si_{3.54} Al_{0.46}) \Sigma_{4} O_{14}),$ в которых суммарное количество РЗЭ (при Се > > Nd > La > Pr) колеблется от 20.48 мас. % до 33.37 мас. %. Близкие по составу соединения $((Ca_{1.31} La_{0.18} Ce_{0.42} Nd_{0.08} Pr_{0.06}) \Sigma_{2.05} (Al_{2.03} Fe_{0.81})$ $\begin{array}{c} (\text{Cl} a_{1.31} - \text{M}a_{0.10} \ \text{K}_{2.95} \ (\text{Si}_{3.70} \ \text{Al}_{0.30}) \ \textbf{\Sigma}_{4} \ \textbf{O}_{14} \ \textbf{u} \ (\text{Ca}_{0.55} \ \text{Ce}_{0.21} \ \text{La}_{0.10} \ \text{Pr}_{0.03} \ \text{Nd}_{0.06} \ \textbf{\Sigma}_{0.95} \ (\text{Al}_{0.63} \ \text{Fe}_{0.33} \ \text{Mg}_{0.03} \ \textbf{Mg}_{0.03} \ \textbf{Mg}_{0.$ $Mn_{0.01}$ Ti_{0.05}) $\Sigma_{1.05}$ (Si_{2.65} Al_{0.35}) Σ_{3} O₈) с суммарным содержанием РЗЭ – 20.01 мас. % и 18.51 мас. % соответственно были обнаружены и в конгломератах кузъелгинской подсвиты, что свидетельствует об их широком распространении по всему разрезу изученных подсвит.

Кроме алланита-(Се), входящего в группу эпидота, в терригенных породах шатакского комплекса обнаружен РЗЭ-содержащий

Се (0.89-14.84 мас. %), Nd (0.3-4.5 мас. %), Pr Si_{1.98} (0.75-1.33 мас. %), Sm (0.65-0.92 мас. %) и редко Th (1.1-1.87 мас. %) (см. табл. 1). O₁₄), *Ксенотим-(Y)* в терригенных породах встречается в виде цепочечно-прожилковидных обособлений, сложенных сростками ограненных кристаллов либо ксеноморфных выделений. Fe_{0.81} Микропрожилки располагаются в цементе кон-

пликропрожилки располагаются в цементе конгломератов и имеют сложноветвящуюся и прерывистую форму (рис. 4а). Данный тип минерализации ранее не был описан в мировой литературе [Ковалев и др., 2017]. Здесь же присутствуют нарастания ксенотима на циркон совместно с торитом (см. рис. 4б). В химическом составе ксенотима-(Y), кроме типичных примесных Gd, Dy, Tb, Ho и Yb, установлены Ce, Nd

эпидот¹. Минерал встречается в виде отдельных

выделений неправильной формы, зернистых

масс в цементе либо целиком замещает первичное неидентифицированное вещество облом-

ков в конгломератах (см. рис. 3д). В его химиче-

ском составе установлены La (0.4-7.64 мас. %),

¹Термин "РЗЭ-содержащий эпидот" применяется к минералам, в которых РЗЭ присутствуют в весовых процентах [Gieré, Sorensen, 2004].



Рис. 4. Микрофотографии ксенотима (а–г) и монацита (д, и) из терригенных пород шатакского комплекса Индексы микрофотографий соответствуют номерам проб на рис. 1в, 1г: а, б, е – C1/171; в, д – C1/146; г – C41/273; ж, з – C1/146.5; и – C1/168. *Сокращения:* хпт – ксенотим, zrn – циркон, msk – мусковит, ар – апатит, hl – хлорит, mgt – магнетит, q – кварц, mnz – монацит.

и Sm. Кроме того, встречаются U–Th-содержащие разновидности минерала (табл. 2).

Особый интерес, с нашей точки зрения, представляют выявленные взаимоотношения между ксенотимом-(Y) и цирконом. Как видно по рис. 4, изучение серии препаратов позволяет наблюдать практически все стадии замещения циркония иттрием (см. рис. 46 — формирование эпитаксиальной каймы; рис. 4в — изоструктурное(?) замещение; рис. 4г — полное замещение с реликтовыми ядрами циркона).

Взаимоотношения между ксенотимом и цирконом анализируются в большом количестве публикаций [Hoskin, Schaltegger, 2003; Hay, Dempster, 2009; Скублов и др., 2011; Макеев, Скублов, 2016 и др.] в связи с исследованиями циркона как одного из важнейших минералов для геохронологии. В целом механизм взаимодействия между цирконом и ксенотимом известен.

Гетеровалентное изоморфное замещение Zr⁴⁺ близким по ионному радиусу Y^{3+} (0.102 нм) проходит с компенсацией заряда, заменой атома Si^{4+} в тетраэдре пятивалентным ионом, в качестве которого, например, может выступать P^{5+} : REE³ + $P^{5+} \rightarrow Zr^{4+} + Si^{4+}$ [Hoskin, Schaltegger, 2003]. Подобный механизм, обеспечивающий возможность присутствия значительного количества ионов Y и геохимически близких к нему тяжелых РЗЭ в кристаллической решетке циркона, является механизмом изоморфного замещения циркония иттрием [Hoskin, Schaltegger, 2003; Harley et al., 2007; Федотова и др., 2008 и др.], что иллюстрируется примером, описанным ранее. Таким образом, можно констатировать, что в нашем случае при метаморфизме терригенных пород детритовый циркон выступает в качестве селективного концентратора иттрия и тяжелой группы редкоземельных элементов.

$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $		Номер п/п								
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$		1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	Элемент	Номер обр.								
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $		C1/171	C1/171	C1/146	C41/273	C1/146.5	C1/146	C1/146	C1/168	C41/273
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	P ₂ O ₅	29.3	30.25	32.06	31.12	36.77	38.10	9.84	11.00	14.63
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	SiO ₂	1.2	0.29	2.28	2.28	-	_	22.08	18.49	13.73
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	Al_2O_3	-	_					2.43	2.40	_
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	SO ₃	1.2 1.25		_					_	
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	ZrO ₃							3.12	4.63	3.79
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	CaO	2.85	2.67	0.57	0.61	0.58	_	1.48	2.43	2.21
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	FeO	_		0.72	0.48	_		4.03	2.85	4.32
$\begin{array}{cccc} Cc_2 O_3 & 28.63 & 29.96 & 30.94 & 30.60 \\ La_2 O_3 & 9.17 & 10.55 & 13.25 & 12.76 \\ Md_2 O_3 & 10.75 & 10.41 & 11.08 & 10.57 \\ Pr_2 O_3 & 2.55 & 1.76 & 1.28 & 1.58 \\ Dy_2 O_3 & 0.27 & 0.27 \\ Ho_2 O_3 & 0.27 & 0.27 \\ Ho_2 O_3 & 0.27 & 0.98 & -0.93 & 0.82 \\ Fr_2 O_3 & -& - & - & - & 3.55 & 4.76 & 2.19 & 2.07 & 1.80 \\ Pb_2 O_3 & -& - & - & - & - & 1.10 & - & - \\ Pb_2 O_3 & -& - & - & - & 1.10 & - & - \\ Pb_2 O_3 & -& - & - & - & - & 1.10 & - & - \\ Pb_2 O_3 & -& - & - & - & - & 1.10 & - & - \\ Pb_2 O_3 & -& - & - & - & - & 1.10 & - & - \\ Pb_2 O_3 & -& - & - & - & - & - & 1.10 & - & - \\ Pb_2 O_3 & -& - & - & - & - & - & 1.10 & - & - \\ Pb_2 O_3 & -& - & - & - & - & - & - & 1.10 & - & - \\ Pb_2 O_3 & -& - & - & - & - & - & - & - \\ Pb_2 O_3 & -& - & - & - & - & - & - & - & - \\ Pb_2 O_3 & -& - & - & - & - & - & - & - & - \\ Pb_2 O_3 & -& - & - & - & - & - & - & - & - \\ Pb_2 O_3 & -& - & - & - & - & - & - & - & - & -$	PbO ₂	2.23	1.91	?	?				-	_
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	Ce_2O_3	28.63	29.96	30.94	30.60		_		0.72	0.55
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	La_2O_3	9.17	10.55	13.25	12.76				?	
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	Nd_2O_3	10.75	10.41	11.08	10.57	0.73			0.66	
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	Pr_2O_3	4.32	4.04	3.98	4.42	?	-	_	?	—
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	Sm_2O_3	2.55	1.76	1.28	1.58	1.25			0.56	
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	Gd_2O_3			0.27		2.81	3.06	3.57	2.41	1.74
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	Dv_2O_3					7.49	6.49	5.06	4.27	3.29
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	Ho ₂ O ₃					1.27	0.98	_	0.93	0.82
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	Er ₂ O ₃				_	3.55	4.76	2.19	2.07	1.80
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	Tb_2O_2	-	-	_		_	1.10		_	
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Yb ₂ O ₂					2.44	3.57		1.13	_
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Y_2O_2					41.86	41.55	32.06	29.19	22.46
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	Th O ₂			3.15	4.68	0.60	_	13.83	17.82	29.21
Cymma 92.85 93.72 99.58 99.1 99.59 99.61 99.69 101.56 98.55 Кристаллохимические коэффициенты P 0.976 1.005 1.015 1.002 1.03 1.05 0.61 0.52 0.42 Si 0.047 0.011 0.085 0.087 - 0.32 0.36 0.53 Al - - 0.032 0.037 - 0.09 - Si 0.035 0.037 - 0.02 0.09 - 0.09 - Ca 0.120 0.112 0.023 0.025 0.02 - 0.05 0.07 Ca 0.022 0.019 - - - - - - Ce 0.412 0.423 0.426 - - - - Nd 0.151 0.146 0.148 0.144 - 0.01 - - Sm 0.035	U_1O_2	0.65	0.63	-	_	0.24		-	_	
Kpucran.oxumuческие коэффициенты P 0.976 1.005 1.015 1.002 1.03 1.05 0.61 0.52 0.42 Si 0.047 0.011 0.085 0.087 - 0.32 0.32 0.36 0.53 Al - - 0.035 0.037 - 0.099 - Si 0.035 0.037 - 0.099 - Ca 0.120 0.112 0.023 0.025 0.02 - 0.05 0.07 Ca 0.120 0.112 0.023 0.025 0.02 - 0.05 0.07 Ca 0.120 0.112 0.023 0.025 0.02 - 0.01 - Ce 0.412 0.430 0.423 0.426 - - 0.01 - Nd 0.151 0.146 0.148 0.144 - 0.01 - - Sm 0.035 0.024 0.	Сумма	92.85	93.72	99.58	99.1	99.59	99.61	99.69	101.56	98.55
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $,	,	Кристалло	охимическ	ие коэффи	ииенты	,,,,,,		,
Si 0.047 0.011 0.085 0.087 $ 0.01$ 0.02 0.00 $ 0.02$ 0.07 Ca $ 0.022$ 0.019 $ 0.01$ 0.01 0.01 0.01 $ 0.01$ $ 0.01$ $ 0.01$ $ 0.01$ $ 0.01$ $ 0.01$ $ 0.01$ $ 0.01$ $ 0.01$ $ 0.01$ $ 0.01$ $ 0.01$ $ 0.01$ $ 0.01$ $ 0.01$ $ 0.01$ $ 0.01$ <t< td=""><td>Р</td><td>0.976</td><td>1.005</td><td>1.015</td><td>1.002</td><td>1.03</td><td>1.05</td><td>0.61</td><td>0.52</td><td>0.42</td></t<>	Р	0.976	1.005	1.015	1.002	1.03	1.05	0.61	0.52	0.42
Al - - - - - - - S 0.035 0.037 - - 0.09 -	Si	0.047	0.011	0.085	0.087		_	0.32	0.36	0.53
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Al							0	0.09 -	
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	S	0.035	0.037		-	_				
Ca 0.120 0.112 0.023 0.025 0.02 $ 0.05$ 0.09 Fe $ 0.022$ 0.019 $ 0.01$ 0.08 0.13 Pb 0.022 0.019 $ 0.01$ 0.08 0.13 Ce 0.412 0.430 0.423 0.426 $ 0.01$ $-$ La 0.133 0.153 0.183 0.179 $ 0.01$ $-$ Nd 0.151 0.146 0.148 0.144 $ 0.01$ $ -$ Sm 0.062 0.058 0.054 0.061 $ 0.01$ $-$ Gd $ 0.003$ $ 0.03$ 0.04 0.03 0.02 0.04 0.02 Dy $ 0.003$ $ 0.001$ $ 0.01$ $ -$ Sm 0.035 0.002 0.04 0	Zr		-						0	07
Fe $ 0.023$ 0.023 0.023 0.023 0.023 0.023 0.021 0.021 0.01 0.08 0.13 Pb 0.022 0.019 $ 0.11$ 0.08 0.13 Ce 0.412 0.430 0.423 0.426 $ 0.01$ $-$ La 0.133 0.153 0.183 0.179 $ 0.01$ $-$ Nd 0.151 0.146 0.148 0.144 $ 0.01$ $ -$ Sm 0.062 0.058 0.054 0.061 $ 0.01$ $-$ Gd $ 0.003$ $ 0.03$ 0.04 0.03 0.02 Dy 0.035 0.024 0.016 0.021 0.01 $ 0.01$ 2 Gd $ 0.003$ $ 0.003$ 0.02 0.04 0.02 0.04 Fer $ 0.01$ $ 0.0$	Ca	0 120	0.112		0.025	0.02	_	0.05	0	09
Pb 0.022 0.019 $ 0.01$ 0.001 $-$ Ce 0.412 0.430 0.423 0.426 $ 0.01$ $-$ La 0.133 0.153 0.183 0.179 $ 0.01$ Nd 0.151 0.146 0.148 0.144 $ 0.01$ $-$ Nd 0.151 0.146 0.148 0.144 $ 0.01$ $-$ Sm 0.062 0.058 0.054 0.061 $ 0.01$ $-$ Gd $ 0.003$ $ 0.03$ 0.04 0.03 0.02 Dy $ 0.003$ $ 0.03$ 0.04 0.03 0.02 Dy $ 0.003$ $ 0.01$ $ -$ Botom $ 0.003$ $ 0.003$ 0.02 $ 0.01$ $-$ Fr $ 0.01$ $ -$	Fe			0.023	0.025	2		0.11	0.08	0.13
Ce 0.412 0.430 0.423 0.426 $ 0.01$ La 0.133 0.153 0.183 0.179 $ -$ Nd 0.151 0.146 0.148 0.144 $ 0.01$ $-$ Pr 0.062 0.058 0.054 0.061 $ 0.01$ $-$ Sm 0.035 0.024 0.016 0.021 0.01 $ 0.01$ $-$ Gd $ 0.003$ $ 0.03$ 0.04 0.03 0.02 Dy 0.035 0.024 0.016 0.021 0.01 $ 0.01$ $?$ Gd $ 0.003$ $ 0.03$ 0.04 0.03 0.02 Dy $ 0.01$ $?$ 0.01 $?$ 0.01 $?$ Bo $ 0.02$ 0.04 0.055 0.51 0.43 Vb 0.74 0.73 0.55 0.51 0.43	Ph	0.022	0.019		-	•		0.11	0.00	0.15
La 0.133 0.153 0.183 0.179 - Nd 0.151 0.146 0.148 0.179 - - Pr 0.062 0.058 0.054 0.061 - - 0.01 - Sm 0.035 0.024 0.061 0.021 0.01 - 0.01 - Gd - 0.035 0.024 0.016 0.021 0.01 - 0.01 ? Gd - 0.003 - 0.033 0.04 0.03 0.02 Dy - 0.003 - 0.003 0.04 0.03 0.02 Dy - 0.003 - 0.003 0.04 0.03 0.02 Dy - 0.01 - - - - - Bo - - 0.01 - - - - - Vb - - - 0.01 - - - - - -	Ce	0.412	0.019	0 423	0 426	-	_		0.01	
Lat 0.055 0.055 0.055 0.0105 0.0105 0.0105 0.0105 0.0105 0.011 - 0.01 - 0.01 - 0.01 - 0.01 - 0.01 - 0.01 - 0.01 - 0.01 - 0.01 - 0.01 - 0.01 - 0.01 - - 0.01 - - 0.01 - - 0.01 - - 0.01 - - 0.01 - - 0.01 - - 0.01 - - 0.01 - - 0.01 - - 0.01 - - 0.01 - - 0.02 0.04 0.03 0.02 0.04 0.02 0.04 0.02 0.04 0.01 -<	La	0.133	0.153	0.123	0.120					_
Pr 0.062 0.058 0.054 0.061 $-$ Sm 0.035 0.024 0.061 $ 0.01$ $-$ Gd $ 0.03$ 0.04 0.03 0.01 $-$ Gd $ 0.03$ $ 0.03$ 0.04 0.03 0.02 Dy $ 0.003$ $ 0.03$ 0.04 0.03 0.02 Dy 0.003 $ 0.03$ 0.04 0.03 0.02 Dy $ 0.01$ $?$ 0.01 $ -$ Bit $ 0.02$ 0.04 0.05 0.02 $-$ Yb $ 0.02$ 0.04 $ 0.01$ $-$ Yb $ 0.02$ 0.04 $ 0.01$ $-$ Yb $ 0.02$ 0.04 $ 0.01$ $-$	Nd	0.155	0.135	0.105	0.179	_	0.01	_	0.01	_
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Pr	0.062	0.058	0.054	0.061		0.01	_	0.01	
Gd - 0.001 0.001 0.001 0.001 Dy - 0.003 - 0.003 0.04 0.03 0.02 Dy 0.08 0.07 0.05 0.04 Ho - - 0.01 ? 0.01 Er - 0.01 - - - Yb - 0.02 0.04 - 0.01 Ya - 0.02 0.04 - 0.01	Sm	0.035	0.024	0.051	0.001	0.01	_	_	0.01	?
0.003 0.03 0.01 0.03 0.02 Dy 0.08 0.07 0.05 0.04 Ho 0.01 ? 0.01 Er 0.04 0.05 0.02 Tb $ 0.01$ $ -$ Yb 0.02 0.04 $ 0.01$ Y 0.02 0.04 $ 0.01$	Gd	0.055	-	0.003		0.01	03	0.04	0.03	0.02
0.00 0.07 0.03 0.01 Ho 0.01 ? 0.01 Er 0.04 0.05 0.02 Tb $ 0.01$ $ -$ Yb 0.02 0.01 $ -$ Value 0.02 0.01 $ -$ Value 0.02 0.04 $ 0.01$	Dv			0.005		0.08	0.07	0.01	05	0.02
Inc 0.01 1 0.01 Er 0.04 0.05 0.02 Tb $ 0.01$ $-$ Yb 0.02 0.04 $-$ Y 0.02 0.04 $ 0.02$ 0.04 $ 0.01$ $ 0.02$ $ 0.02$ 0.04 $ 0.01$ 0.74 0.73 0.55 0.51	Ho					0.00	01	9 9	0.0	01
Tb $ 0.04$ 0.05 0.02 Tb $ 0.01$ $ -$ Yb 0.02 0.04 $ 0.01$ Y 0.02 0.04 $ 0.01$ 0.02 0.04 $ 0.01$ 0.74 0.73 0.55 0.51	Fr					0.01				
- 0.01 $ -$ Yb 0.02 0.04 $ 0.01$ $-$ Y 0.74 0.73 0.55 0.51 0.43	Th	-				0.04	0.05		0.02	
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Vh					0.02	0.01		0.01	
	Y					0.02	0.04	0.55	0.51	0.43

Таблица 2. Репрезентативная выборка химического состава монацита-(Се) и ксенотима-(Ү) из терригенных пород шатакского комплекса (мас. %)

КОВАЛЕВ и др.

	Номер п/п										
Элемент	1	2	3	4	5	6	7	8	9		
	Номер обр.										
	C1/171	C1/171	C1/146	C41/273	C1/146.5	C1/146	C1/146	C1/168	C41/273		
Кристаллохимические коэффициенты											
Th	_	-	0.027	0.041	—		0.10	0.13	0.24		
U	0.006	0.005	_								
0	4										

Таблица 2. Окончание

Примечание. 1-4 – монацит-(Се), 5-9 – ксенотим-(Ү). Номера образцов соответствуют номерам на рис. 1в, 1г.





Элемент	Номер п/п										
	1	2	3	4	5	6					
SiO ₂	8.50	6.50	4.64	14.15	6.46	33.16					
Al_2O_3	7.84	2.76	1.44	1.92	2.99	1.68					
CaO	6.86	7.33	8.56	7.52	7.54	5.84					
FeO	0.75	1.04	2.85	1.84	0.84	0.60					
SrO	4.17	4.59	4.70	4.24	3.59	3.71					
La_2O_3	19.36	23.41	26.27	21.47	22.05	14.22					
Ce ₂ O ₃	37.14	40.34	39.06	36.31	40.41	28.10					
Pr ₂ O ₃	3.55	3.45	2.85	2.70	3.59	2.61					
Nd_2O_3	11.81	10.58	9.63	9.84	12.52	10.08					
Сумма	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00					

Таблица 3. Химический состав неидентифицированных РЗЭ-соединений из конгломератов шатакского комплекса (мас. %)

Примечание. Химические составы пересчитаны на 100%.

Монацит-(Се) установлен в виде единичных неограненных выделений со сглаженными и округлыми поверхностями (см. рис. 4д, 4е), а также представлен ограненными обломками(?) кристаллов (см. рис. 4з) и ксеноморфными срастаниями (см. рис. 4з). Содержание РЗЭ в его составе подвержено значительным колебаниям. В частности, установлен монацит-(Nd) с 20.42 мас. % Nd₂O₃ и 12.32 мас. % Sm₂O₃. Большая часть изученных монацитов относятся к Th-содержащим разновидностям при варьирующих в широких пределах содержаниях церия (см. табл. 2).

Ранее в терригенных породах шатакского комплекса были описаны разнообразные неидентифицированные Th-REE-соединения переменного состава [Ковалев и др., 2017]. В частности, на рис. 5б изображен обломок(?) кристалла призматической формы, состоящий из торита (Th_{0.96} Ca_{0.04}) _{Σ1.0} (Si_{0.95} Ca_{0.05}) _{Σ1.0} O₄ и двух неидентифицированных соединений – $(Ce_{0.86} La_{0.34} Ca_{0.15} Pr_{0.13} Nd_{0.25} Sm_{0.01} Si_{0.21} Fe_{0.05})$ _{Σ2.0} O₃ и (Ca_{1.27} Ce_{0.85} La_{0.31} Nd_{0.32} Pr_{0.18} Th_{0.01}) $\sum_{2.94} (Al_{1.35} Fe_{0.67} Mg_{0.04}) \sum_{22.06} (Si_{3.18} Al_{0.82})_4 O_{14}.$ На рис. 5в также изображен кристалл призматического габитуса, выполненный светлым и темным веществом, первое из которых – (Се_{0.52} La_{0.20} Ca_{0.13} Pr_{0.10} Nd_{0.17} Si_{0.16} Fe_{0.05})_{Σ 1.33} O₂ – представлено церианитом (SiO₂-5.41, CaO-4.05, FeO-2.1, La₂O₃-17.43, Ce₂O₃-46.64, Pr₂O₃-8.73, Nd₂O₃-15.55, мас. %). В темной фазе (Ca_{1.02} $Ce_{0.94}$ La_{0.32} Nd_{0.33} Pr_{0.15}) _{22.76} (Al_{1.68} Fe_{0.56}) _{22.24} (Si_{2.76} Al_{0.24}) ₂₃ O₁₂ (OH) количество РЗЭ снижается до 43.73 мас. %, при содержании $Ce_2O_3 =$ 23.36 мас. %. В этом же образце присутствует практически идентичный по составу сросток(?)

кристаллов, в котором в светлой фазе ((Ce_{0.85} La_{0.33} Ca_{0.17} Pr_{0.15} Nd_{0.25} Th_{0.02} Si_{0.10} Al_{0.05} Fe_{0.08}) Σ_2 O₄) концентрируются P3Э и Th (суммарно P3Э – 65.59 мас. %; Th – 1.6 мас. %), а в темной – ((Ca_{1.67} Ce_{0.19} La_{0.05} Nd_{0.09} Pr_{0.04}) $\Sigma_{2.04}$ (Al_{2.17} Fe_{0.70} Mg_{0.09}) $\Sigma_{2.96}$ (Si_{3.57} Al_{0.43}) Σ_4 O₁₄) количество редкоземельных элементов понижается до 10.94 мас. % при возрастании SiO₂ до 37.67 мас. % и Al₂O₃ до 23.07 мас. %.

Таким образом, получены новые доказательства широкого распространения в терригенных породах шатакского комплекса неидентифицированных метастабильных(?) РЗЭ-соединений. В частности, к ним относятся тонкие микропрожилки, изображенные на рис. 5а, характерными особенностями химического состава которых являются высокие содержания Се, La, Nd и Sr (табл. 3). Кроме неидентифицированных РЗЭ-соединений в терригенных породах установлены относительно крупные (до 30 мкм и более) обособления, представляющие собой практически неразделяемые РЗЭ-Ү-Тһ-"смеси", которые, возможно являются наноразмерными минеральными агрегатами (см. рис. 5г). Причем, как видно на рис. 5г, циркон и в данной ситуации выступает в качестве "концентратора" РЗЭ-Ү-Тһ-элементов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Вопросы об источниках вещества при формировании редкоземельной минерализации и физико-химических параметрах процесса минералообразования активно обсуждаются в литературе. Генетические особенности формирования наиболее распространенной минеральной



Рис. 6. Диаграммы Al_{общ} – REE+Th+Y (по работе [Petrik et al., 1995]) и графики нормализованных содержаний редкоземельных элементов в алланитах из метаморфизованных терригенных пород шатакского комплекса (б), Суранско-Интуратовской зоны (в) и Улу-Елгинско-Кудашмановской зоны (г)

Диаграмма "а": 1 – шатакский комплекс, 2 – Суранско-Интуратовская зона, 3 – Улу-Елгинско-Кудашмановская зона. Хондрит – по работе [Sun, McDonough, 1989].

ассоциации алланит-монацит при прогрессивном метаморфизме метапелитов описывается следующим образом: детритовый монацит → метаморфический алланит → метаморфический монацит \rightarrow апатит [Smith, Barero, 1990; Wing et al., 2003; Finger, Krenn, 2007; Janots et al., 2009; Савко и др., 2010 и др.]. При этом оценки термобарических параметров реакций, а также механизмы их реализации варьируют в широких пределах. Термические условия реакции алланит → монацит до настояшего времени точно не установлены. Большинство авторов полагают, что алланит замещает монацит в интервале 400-450°С и остается стабильным до амфиболитовой фации. Монацит снова появляется в температурном интервале 450-530°С [Smith, Barero, 1990; Wing et al., 2003; Janots et al., 2006 и др.]. Кроме того, установлено, что температура разложения алланита с образованием монацита может варьировать в зависимости от содержаний в породах CaO и Al₂O₃ [Wing et al., 2003].

Генетические условия формирования ксенотим-(Y) + монацит-(Ce) минерализации также рассматриваются в значительном количестве публикаций [Overstreet, 1967; Franz et al., 1996; Heinrich et al., 1997; Cabella et al., 2001; Santana et al., 2015]. При этом важно подчеркнуть, в результате исследований установлено, что при повышении температуры метаморфизма повышается растворимость компонентов монацита и ксенотима [Franz et al., 1996]; при гидротермальном метаморфизме в интервале температур 400—700°С и давлении от 3 до 5 кбар концентрации основных элементов в монаците и ксенотиме не зависят от степени метаморфизма, а связаны только с валовом составов горных пород [Heinrich et al., 1997; Budzyń et al., 2017].

Ранее было установлено, что по эпигенетическим минеральным парагенезисам, петро- и геохимическим особенностям среди терригенных пород шатакского комплекса выделяются производные субщелочного (пропилитизация), кислотнощелочного (березитизация), щелочного и кремнещелочного (серицитизация, калишпатизация, альбитизация) метасоматоза и кислотного выщелачивания (окварцевание) [Ковалев, Ковалев, 2020].

Пропилитовый парагенезис установлен в конгломератах. Минеральные новообразования представлены эпидот-хлоритовой ассоциацией с магнетитом, который развит в виде идиоморфных кристаллов, как в цементе, так и в гальках конгломератов.

Метасоматические изменения, близкие по химизму к березитоидным, характерны для терригенных отложений в целом. Отличительной чертой их минерального состава является кварц-серицитхлоритовый парагенезис, причем хлорит наблюдается в виде прожилковых, струйчатых, шнуровидных выделений, наложенных на более раннюю кварц-мусковитовую ассоциацию.

Сложная история формирования и преобразования пород комплекса во многом определяяет условия генезиса редкоземельной минерализации. Самый распространенный минерал – алланит-(Се) присутствует во всех разновидностях пород. Особенности его химического состава выявляются при анализе диаграммы REE + Th + Y - Al_{обш}, предложенной И. Петриком с соавторами [Petrik et al., 1995] (рис. 6а). Для сравнительного анализа приводятся материалы по редкоземельной минерализации в метаморфизованных терригенных комплексах запалного склона Южного Урала (Суранско-Интуратовской и Улу-Елгинско-Кудашмановской зонам), детальная характеристика которых дана в ранее опубликованных работах [Ковалев и др., 2017; Ковалев, Ковалев, 2022]. Как видно из диаграммы, алланиты всех рассматриваемых комплексов не различаются между собой. Для них характерно наличие практически полного изоморфного ряда между алланитом и эпидотом (за исключнгием минерализации Улу-Елгинской зоны, что объясняется малым количеством анализов) и значительный разброс точек составов по окисленности железа, что подтверждается прямыми геологическими наблюдениями (наличие магнетитовой и гематитовой минерализации).

Анализ графиков, нормализованных на хондрит (по работе [Sun, McDonough, 1989]) содержаний редкоземельных элементов в алланитах (см. рис. 6б—6г), подчеркивает вывод о близости химических составов минералов из всех рассматриваемых зон как по количеству элементов, так и по их содержаниям. В то же время, нормализованные количества редкоземельных элементов в монаците и ксенотиме подвержены значительным колебаниям, и минералы из пород шатакского комплекса существенно отличаются от аналогов из других комплексов присутствием в монаците гадолиния, а в ксенотиме – легких РЗЭ: Се, Nd и Sm (рис. 7).

Ранее было показано, что термобарические параметры метаморфизма пород шатакского комплекса соответствовали условиям: $T = \sim 380-470^{\circ}$ С, $P = \sim 3-8$ кбар, Суранско-Интуратовского комплекса – $\sim 360-450^{\circ}$ С, $P = \sim 3-7$ кбар, Улу-Елгинско-Кудашмановской зоны – $T = \sim 390-490^{\circ}$ С, $P = \sim 2.5-9.9$ кбар [Ковалев и др., 20186]. То есть степень метаморфизма пород всех структурновещественных комплексов близка по значениям.



Рис. 7. Графики нормализованных содержаний РЗЭ в монаците и ксенотиме из метаморфизованных терригенных пород шатакского комплекса (а, б), Суранско-Интуратовской зоны (в, г) и Улу-Елгинско-Кудашмановской зоны (д, е). Хондрит – по работе [Sun, McDonough, 1989]

Этот факт свидетельствует о том, что в процессе формирования редкоземельных минералов важное значение имеет химический состав среды минералообразования [Heinrich et al., 1997; Budzyń et al., 2017]. Ее влияние на образование определенных минеральных ассоциаций было показано Б. Будзинем с соавторами при экспериментальном исследовании стабильности фаз в системах монацит-(Се)-фторапатит-алланит-(Се) и ксенотим-(Y)-(Y, HREE)-богатый фторапатит-(Y, HREE)-богатый эпидот. В результате установлено, что большая роль при расширении полей существования отдельных минералов из исследованных парагенезисов имеет СаО/ Na₂O [Budzyń et al., 2017]. То есть высокая активность Са (оценочное объемное отношение СаО/ Na₂O 13.3) способствовала образованию богатого

РЗЭ эпидота и алланита-(Се) за счет монацита-(Се). Напротив, низкое значение CaO/Na₂O (~1.0) предотвратило образование богатого РЗЭ эпидота и алланита-(Се). В сланцах шатакского комплекса CaO/Na₂O составляет: среднее 3.79 при разбросе значений от 0.2 до 17.0, в конгломератах - 4.74, 2.81-6.02 соответственно. В породах Суранско-Интуратовской зоны CaO/Na₂O соответствует: среднее -2.79, разброс - от 0.29до 8.92, в Улуелгинско-Кудашмановской зоне: среднее – 1.35, разброс – от 0.26 до 4.92. Таким образом, максимальный разброс кальцийнатрового отношения, характерный для пород шатакского комплекса, является одним из важных факторов многообразия и своеобразия формирующихся редкоземельных минеральных ассоциаций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя итог проведенным исследованиям, необходимо акцентировать внимание на следующем:

 в результате детального изучения в метаморфизованных терригенных породах шатакского комплекса обнаружены многочисленные редкоземельные минералы: алланит-(Се), монацит-(Се), монацит-(Nd), ксенотим-(Y), РЗЭ-содержащий эпидот и неидентифицированные соединения;

 установлено, что при метаморфизме терригенных пород детритовый циркон выступает в качестве селективного концентратора иттрия, тяжелой группы редкоземельных элементов и тория;

– по химическому составу редкоземельные минералы (монацит-(Се) и ксенотим-(Y)) из пород шатакского комплекса существенно отличаются от аналогов из других комплексов, расположенных на западном склоне Южного Урала присутствием в монаците гадолиния, а в ксенотиме – легкой группы РЗЭ, представленной Се, Nd и Sm;

 при близости термобарических параметров метаморфизма, характеризующих степень изменения пород структурно-вещественных комплексов западного склона Южного Урала, одним из основных факторов, определяющих особенности состава редкоземельных минералов, является химизм среды минералообразования.

конфликт интересов

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования выполнены при финансовой поддержке гранта РНФ 23-27-00023.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Алексеев А.А., Алексеева Г.В., Тимофеева Е.А. Монацитовая минерализация и перспективы редкоземельного оруденения в рифейских отложениях Башкирского мегантиклинория // Геология, полезные ископаемые и проблемы экологии Башкортостана. 2003. Т. 2. С. 112–115.

Алексеев А.А., Тимофеева Е.А. Редкоземельнофосфатная минерализация в метатерригенных толщах рифея Башкирского мегантиклинория // Геологический сборник. 2007. № 3. С. 194–195.

ЛИТОЛОГИЯ И ПОЛЕЗНЫЕ ИСКОПАЕМЫЕ № 1 2024

Булах А.Г. Руководство и таблицы для расчета формул минералов. М.: Недра, 1967. 141 с.

Ковалев С.Г., Высоцкий И.В. Новый тип благороднометальной минерализации в терригенных породах Шатакского грабена (западный склон Южного Урала) // Литология и полез. ископаемые. 2006. № 4. С. 415–421.

Ковалев С.Г., Высоцкий И.В. Новые данные по геологии Шатакского комплекса (западный склон Южного Урала) // Литология и полез. ископаемые. 2008. № 3. С. 280–289.

Ковалев С.Г., Ковалев С.С., Высоцкий С.И. Th–REEминерализация в докембрийских породах Башкирского мегантиклинория: видовое разнообразие и генезис // Записки Российского минералогического общества. 2017а. № 5. С. 59–79.

Ковалев С.Г., Высоцкий С.И., Пучков В.Н. Первые находки парагенетической Th—РЗЭ-минерализации в докембрийских породах Шатакского комплекса (Южный Урал) // Докл. РАН. 20176. Т. 476. № 5. С. 547–552.

Ковалев С.Г., Высоцкий С.И., Ковалев С.С. Модель образования магматических пород Шатакского комплекса // Геологический вестник. 2018а. № 2. С. 3–13. DOI: doi.org/10.31084/2619-0087/2018-2-1

Ковалев С.С., Пучков В.Н., Ковалев С.Г., Высоцкий С.И. Первые данные о количественной оценке параметров вендского метаморфизма восточной части Башкирского мегантиклинория // Докл. РАН. 2018б. Т. 483. № 3. С. 301–305.

Ковалев С.Г., Ковалев С.С. Минералообразующие процессы в вулканогенно-осадочных породах Шатакского комплекса (Южный Урал) // Геологический вестник. 2020. № 3. С. 27–46. DOI: 10.31084/2619-0087/2020-3-2

Ковалев С.Г., Ковалев С.С. Ксенотимовая минерализация в различных структурно-вещественных комплексах Башкирского мегантиклинория (Южный Урал) // Записки Российского минералогического общества. 2022. Ч. СLI. № 1. С. 74–91.

Ковалев С.Г., Ковалев С.С. Первые данные о Th–REEминерализации в магматических породах основногоультраосновного состава западного склона Южного Урала // Георесурсы. 2023. Т. 25. № 1. С. 95–107.

Кривовичев В.Г., Гульбин Ю.Л. Рекомендации по расчету и представлению формул минералов по данным химических анализов // Записки Российско-го минералогического общества. 2022. Ч. С.І. № 1. С. 114–124.

Кулешевич Л. В., Дмитриева А.В. Минералы и источники редкоземельных элементов в Карелии // Ученые записки Петрозаводского государственного университета. Науки о Земле. 2012. № 4. С. 62–66. https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17774393 *Макеев А.Б., Скублов С.Г.* Иттриево-редкоземельные цирконы Тимана: геохимия и промышленное значение // Геохимия. 2016. № 9. С. 821–828.

Маслов А.В., Крупенин М.Т., Ронкин Ю.Л. и др. Тонкозернистые алюмосиликокластические образования стратотипического разреза среднего рифея на Южном Урале: особенности формирования, состав и эволюция источников сноса // Литология и полез. ископаемые. 2004. № 4. С. 414–441.

Маслов А.В., Гареев Э.З., Подковыров В.Н. и др. Синрифтовые осадочные образования машакской свиты среднего рифея Южного Урала (краткая литохимическая характеристика) // Вестник СПбГУ. Науки о Земле. 2018. Т. 63. № 3. С. 303–325.

Маслов А. В., Гареев Э. З., Подковыров В. Н., Ковалев С. Г. Литогеохимия обломочных пород машакской свиты (западный склон Южного Урала): в поисках "камуфлированной" пирокластики // Вестник Санкт-Петербургского университета. Науки о Земле. 2020. Т. 65. № 1. С. 121–145. doi.org/10.21638/ spbu07.2020.107

Парначев В.П., Ротарь А.Ф., Ротарь З.М. Среднерифейская вулканогенно-осадочная ассоциация Башкирского мегантиклинория (Южный Урал). Свердловск: УНЦ АН СССР, 1986. 105 с.

Пучков В.Н. Палеогеодинамика Южного и Среднего Урала. Уфа: Даурия, 2000. 146 с.

Пучков В. Н. Геология Урала и Приуралья (актуальные вопросы стратиграфии, тектоники, геодинамики и металлогении). Уфа: ДизайнПолиграфСервис, 2010. 280 с.

Савко К.А., Кориш Е.Х., Пилюгин С.М., Полякова Т.Н. Фазовые равновесия редкоземельных минералов при метаморфизме углеродистых сланцев Тим-Ястребовской структуры, Воронежский кристаллический массив // Петрология. 2010. Т. 18. № 4. С. 402–433.

Скублов С.Г., Марин Ю.Б., Галанкина О.Л. и др. Первая находка аномально (Y+REE)-обогащенных цирконов в породах Балтийского щита // Докл. РАН. 2011. Т. 441. № 6. С. 792–799.

Федотова А.А., Бибикова Е.В., Симакин С.Г. Геохимия циркона (данные ионного микрозонда) как индикатор генезиса минерала при геохронологических исследованиях // Геохимия. 2008. № 9. С. 980–997.

Anenburg M., Katzir Y., Rhede D. et al. Rare earth element evolution and migration in plagiogranites: a record preserved in epidote and allanite of the Troodos ophiolite // Contrib Mineral Petrol. 2015. V. 169. P. 1–19. DOI: 10.1007/s00410-015-1114-y

Budzyń B., Harlov D.E., Kozub-Budzyń G.A., Majka J. Experimental constraints on the relative stabilities of the two systems monazite-(Ce) – allanite-(Ce) – fluorapatite and xenotime-(Y) – (Y, HREE)-rich epidote – (Y, HREE)-rich fluorapatite, in high Ca and Na–Ca environments under P–T conditions of 200–1000 MPa and 450-750°C // Miner. Petrol. 2017. V. 111. P. 183-217. DOI: 10.1007/s00710-016-0464-0

Cabella R., Lucchetti G., Marescotti P. Authigenic monazite and xenotime from pelitic metacherts in pumpellyiteactinolite-facies conditions, Sestri-Voltaggio Zone, central Liguria, Italy // The Canadian Mineralogist. 2001. V. 39. P. 717–727.

Finger F., Krenn E. Three metamorphic monazite generations in a high_pressure rocks from Bohemian Massif and the potentially important role of apatite in stimulating polyphase monazite growth along a PT loop // Lithos. 2006. V. 95. P. 103–115.

Franz G., Anderehs G., Rhede D. Crystal chemistry of monazite and xenotime from Saxothuringian-Moldanubian metapelites, NE Bavaria, Germany // Eur. J. Mineral. 1996. V. 8. № 5. P. 1097–1118. DOI: 10.1127/ejm/8/5/1097

Gibson D.H., Carr S.D., Brown R.L., Hamilton M.A. Correlations between chemical and age domains in monazite, and metamorphic reactions involving major pelitic phases: an integration of ID-TIMS and SHRIMP geochronology with Y-Th-U X-ray mapping // Chem. Geol. 2004. V. 211. P. 237–260. DOI: 10.1016/J.CHEMGEO.2004.06.028

Gieré R., Sorensen S.S. Allanite and Other REE-Rich Epidote-Group Minerals // Reviews in Mineralogy & Geochemistry. 2004. V. 56. P. 431–493.

Harley S.L., Kelly N.M., Molle A. Zircon behaviour and the thermal histories of mountain chains // Elements. 2007. V. 3. P. 25–30. https://doi.org/10.2113/gselements.3.1.25

Hay D.C., Dempster T.J. Zircon Behaviour during Lowtemperature Metamorphism // Journal of Petrology. 2009. V. 50. № 4. P. 571–589. DOI: 10.1093/petrology/egp011

Heinrich W., Andrehs G., Franz G. Monazite-xenotime miscibility gap thermometry. I. An empirical calibration // Journal of Metamorphic Geology. 1997. V. 15. № 1. P. 3–16. DOI: 10.1111/j.1525-1314.1997.t01-1-00052.x

Hoskin P.W.O. The Composition of Zircon and Igneous and Metamorphic Petrogenesis // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2003. V. 53. № 1. P. 27–62. DOI: 10.2113/0530027

Janots E., Engi M., Berger A. et al. Prograde metamorphic sequence of REE minerals in pelitic rocks of the Central Alps: implications for allanite-monazite-xenotime phase relations from 250 to 610°C // J. Metamorphic Geol. 2008. V. 26. P. 509–526. DOI: 10.1111/j.1525-1314.2008.00774.x

Janots E., Engi M., Rubatto D. et al. Metamorphic rates in collisional orogeny from in situ allanite and monazite dating // Geology. 2009. V. 37. \mathbb{N} 1. P. 11–14.

Kohn M.J., Malloy M.A. Formation of monazite via prograde metamorphic reactions among common silicates: Implications for age determinations // Geochim. Cosmochim. Acta. 2004. V. 68. \mathbb{N} 1. P. 101–113.

Overstreet W. C. The geologic occurrence of monazite // Professional Paper 530. 1967. 327 p. DOI: 10.3133/ pp530 *Petrik I., Broska I., Lipka J., Siman P.* Granitoid allanite-(Ce) substitution relations, redox conditions and REE distributions (on an example of I-type granitoids, Western Carpathians, Slovakia) // Geol Carpath. 1995. V. 46. \mathbb{N}° 2. P. 79–94.

Rudnick R.L., Gao S. Composition of the Continental Crust / Treatise on Geochemistry. 2003. V. 3. P. 1–64.

Santana I.V., Wall F., Botelho N.F. Occurrence and behavior of monazite-(Ce) and xenotime-(Y) in detrital and saprolitic environments related to the Serra Dourada granite, Goiás/Tocantins State, Brazil: Potential for REE deposits // Journal of Geochemical Exploration. 2015. V. 155. P. 1–13.

Smith H.A., Barero B. Monazite U_Pb dating of staurolite grade metamorphism in pelitic schists // Contrib. Mineral. Petrol. 1990. V. 105. P. 602–615.

Sun S., McDonough W. F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes // Geological Society, London, Special Publications. 1989. V. 42. P. 313–345.

Tomkins H.S., Pattison D.R.M. Accessory phase petrogenesis in relation to major phase assemblages in pelites from the Nelson contact aureole, southern British Columbia // J. Metam. Geol. 2007. V. 25. \mathbb{N} 4. P. 401–421. DOI: 10.1111/j.1525–1314.2007.00702.x

Wing B.A., Ferry J.M., Harrison T.M. Prograde destruction and formation of monazite and allanite during contact and regional metamorphism of pelites: petrology and geochronology // Contrib. Mineral. Petrol. 2003. V. 145. P. 228–250. DOI: 10.1007/S00410-003-0446-1

RARE-EARTH MINERALIZATION IN TERRIGENOUS DEPOSITS OF THE SHATAK COMPLEX (SOUTHERN URALS): SPECIES DIVERSITY AND FEATURES OF CHEMICAL COMPOSITION

S. G. Kovalev*, S. S. Kovalev, A. A. Sharipova

Institute of Geology UFRC RAS, Karl Marx str., 16/2, Ufa, 450077, Russia *e-mail: kovalev@ufaras.ru

As a result of the study of terrigenous rocks of the Shatak complex, which includes deposits of the Kuz'elga and Karan subformations, rare earth minerals were found: allanite-(Ce), monazite-(Se), monazite-(Nd), xenotime-(Y), REE-bearing epidote, and unidentified connections.

It has been established that during the metamorphism of terrigenous rocks of detrital zircon, it is a selective concentrator and thorium, a popular group of rare earth elements and thorium. The comparative analysis showed that, in terms of chemical composition, rare-earth minerals (monazite-(Ce) and xenotime-(Y)) from the Shatak rock are significantly important from heavy ones from other complexes observed on the western slope of the Southern Urals by the presence of gadolinium in monazite, and in xenotime – consecutive REE group represented by Ce, Nd and Sm. When calculating the thermal bar, characterizing changes in the composition of structural-material complexes of western origin, slopes from the main factors that determine the characteristics of the chemical composition of rare earth chemical elements, which are the chemical composition of mineral formation.

Keywords: western slope, Southern Ural, Shatak complex, rare earth mineralization, allanite-(Ce), monazite-(Se), xenotime-(Y), REE-bearing epidote