#### © Д. С. БУХАНОВА, В. М. ЧУБАРОВ

## РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МИНЕРАЛЫ В РУДАХ МАЛМЫЖСКОГО ЗОЛОТО-МЕДНОПОРФИРОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ХАБАРОВСКИЙ КРАЙ)

Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, 683006, Петропавловск-Камчатский, бульвар Пийпа, 9; e-mail: dasha-snejinka@yandex.ru

В статье приведены результаты изучения химического состава и типоморфных особенностей содержащих редкоземельные элементы минералов Малмыжского золото-меднопорфирового месторождения, находящегося в северо-восточной части Средне-Амурской депрессии, в западной части раннемелового Журавлевского террейна, состоящего из толщ песчаников, алевролитов и турбидитов. Малмыжская порфировая система контролируется тектонической зоной проницаемости СВ простирания и находится в узле пересечения ее региональными разломами разных направлений. Редкоземельная минерализация здесь представлена: безводными фосфатами (монацит, ксенотим, обогащенный редкоземельными элементами фторапатит), силикатами (алланит, торит), фторкарбонатами (синхизит) и оксидами (давидит). В результате метасоматических преобразований пород редкоземельные элементы переотлагались, образуя собственные минеральные формы. Редкоземельные минералы Малмыжского месторождения преимущественно имеют гидротермальное происхождение.

*Ключевые слова*: редкоземельные минералы, Малмыжское месторождение, монацит, ксенотим, редкоземельный фторапатит, алланит, торит, синхизит, давидит.

## D. S. BUKHANOVA, V. M. CHUBAROV. RARE EARTH MINERALS IN ORES OF THE MALMYZHSKOE GOLD-COPPER-PORPHYRY DEPOSIT (KHABAROVSKY KRAI)

Institute of Volcanology and Seismology FEB RAS, Petropavlovsk-Kamchatsky, Russia

Composition and typomorphic features have been studied for rare earths-bearing minerals from the central part of the Malmyzhskoe gold-copper-porphyry deposit. This deposit is located in the Russian Far East, approximately 220 km northeast from Khabarovsk city. The deposit porphyry clusters occur as diorite and granodiorite stocks of Cretaceous age intruding the hornfels-altered siltstone and sandstone sedimentary sequences. The rare earth mineralization in ores and altered host rocks is represented by anhydrous phosphates (monazite, xenotime, *REE*-bearing apatite), silicates (allanite, huttonite), fluorocarbonates (synchysite) and oxides (davidite). These minerals occur there as individuals, but also they shows reactionary relations between them and ore minerals in altered rocks. It means that rare earth minerals in the central part of the Malmyzhskoe deposit participated actively in metasomatic processes, and likely they have a hydrothermal origin.

Key words: rare earth minerals, Malmyzhskoe deposit, monazite, xenotime, REE-bearing apatite, allanite, huttonite, synchysite, davidite.

Малмыжское золото-меднопорфировое месторождение расположено в северо-восточной части Средне-Амурской депрессии на горных грядах, вытянутых в северо-восточном направлении на 25 км вдоль р. Амур. Малмыжские высоты и месторождение располагаются на площади Журавлевского террейна — раннемелового синсдвигового турбидитового бассейна в северо-западном крыле складки западнее Центрального Сихотэ-Алинского разлома. В геологическом строении Малмыжской останцовой гряды принимают участие осадочные терригенные отложения нижне- и верхнемелового возраста, прорванные верхнемеловыми интрузиями и дайками диорит-гранодиоритового состава, которые перекрыты четвертичными рыхлыми образованиями.

По ресурсному потенциалу месторождение сопоставимо с гигантскими объектами мирового класса, такими как Ою Толгой (Монголия, Южная Гоби), Пеббл (США, Аляска) и ряд других, запасы и ресурсы меди в которых составляют первые десятки миллионов тонн, золота — от сотен до первых тысяч тонн, молибдена — сотни тысяч тонн. Общие прогнозные ресурсы (категории  $P_1 + P_2$ ) на основании опубликованных данных составляют 4.9 млн т меди и 266 т золота при средних содержаниях меди 0.3—0.4 % и золота 0.1—0.3 г/т (Читалин и др., 2013).

Для месторождения изучены: общие минералогические особенности, распределение благороднометалльной минерализации, установлена непосредственная связь с магматизмом и участие высокотемпературных гидротермальных растворов в формировании руд (Буханова, 2013, 2014; Иванов, 2013). Среди рудных минералов доминируют сульфиды в виде тонкодисперсной вкрапленности, крупнозернистых выделений, гнездовых обособлений, прожилков и значительных скоплений в редких жилах (в том числе стволовых), представленных пиритом и халькопиритом, а местами также борнитом и арсенопиритом. Второстепенные компоненты — сульфиды свинца, цинка и серебра (Иванов, 2013).

Детальное исследование химического состава рудных минералов и вмещающих их метасоматитов Малмыжского золото-меднопорфирового месторождения выявило в них акцессорную редкоземельную минерализацию. Она представлена безводными фосфатами [монацит-(Се), ксенотим-(Y), редкоземельный апатит], силикатами [алланит-(Се), торит], фторкарбонатами [синхизит-(Се)] и оксидами (давидит).

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Анализы выполнены в аналитическом центре ИВиС ДВО РАН с применением оптической аппаратуры и сканирующего электронного микроскопа TescanVega-3 с энергетическим спектрометром Oxford Instruments X-Max 80 mm<sup>2</sup>. В качестве эталонов на редкоземельные элементы (РЗЭ) использованы искусственные фосфаты, полученные в Лаборатории синтеза минералов ИЭМ РАН г. Черноголовка, проверенные на соответствие и однородность состава.

Описание химического состава минералов РЗЭ основано на следующем числе анализов по каждому из исследуемых минералов: монацит-(Се) — 100 анализов, ксенотим-(Y) — 11, обогащенный редкоземельными элементами фторапатит — 9, алланит-(Се) — 110, синхизит-(Се) — 39, торит — 30, давидит — 4. Состав минералов редкоземельных элементов в рудах месторождения приведен в таблице.

#### Представительные электронно-зондовые анализы и эмпирические формулы редкоземельных минералов Малмыжского месторождения

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
MgO	_		_		2.20				_	_	
CaO	0.92	2.35	1.23		10.34	12.45	14.96	19.56	14.41		
FeO					11.98	11.48					
PbO	_	0.64	1.66	_	_	_	_				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	_		_	_	14.56	19.82	_	_			
$Sc_2O_3$		_	_	0.58	_		_	_		_	
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	_			43.47	0.80	0.87	1.20	0.83	1.55	5.36	6.47
$La_2O_3$	13.74	12.53	7.49		3.63	3.89	14.58	13.56	15.00		
$Ce_2O_3$	30.10	24.74	20.17		11.55	9.59	25.09	23.69	23.50		
$Pr_2O_3$	3.77	2.47	1.90		0.78	1.45	2.10	2.66	1.49		
$Nd_2O_3$	14.93	9.78	11.77		4.90	3.25	7.43	8.41	8.18		
$Sm_2O_3$	2.36	1.84	0.34	0.61	1.14	0.55	0.64	1.18	0.98		
$Eu_2O_3$	1.51	0.85	1.22		0.87	1.12	0.60	0.91	0.39		
$Gd_2O_3$	1.94	1.23	2.14	2.67			0.82	1.27	0.49		
$Dy_2O_3$		0.43		5.70	0.66		0.16				0.93
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			0.70			0.51	_	0.25			0.91
$Er_2O_3$			0.26	3.84	0.26	0.85	_	0.45			0.94
$Tm_2O_3$	0.80	_	0.09	_	_	0.32	_	0.38	0.19	_	_
$Yb_2O_3$	_	0.09	0.07	5.77	0.15	0.38	0.38	_	0.73		_
$Lu_2O_3$	0.15	0.41	_	0.44	_	0.79	0.82	_	0.68	_	0.52
$SiO_2$		1.45	4.75	1.49	31.11	32.47	_	_	_	26.92	26.14
$ZrO_2$	_			_	_	_	_			7.68	0.94
$ThO_2$	0.58	12.58	24.01	_	_	0.34	_	_		50.64	46.94
$UO_2$	0.73	_	_	0.40	_	_	_	_		_	5.11
$P_2O_5$	28.59	28.55	20.38	33.47	_	_	_	_		_	_
$V_2O_5$	_		_	_	_	_	_			1.98	0.81
F			_				5.24	4.70	5.25		
$-O=F_2$							2.21	1.99	2.21		
Σ	100.12	99.94	98.18	98.44	94.93	100.13	69.00	75.86	70.63	92.58	89.71

# Representative microprobe analyses and empirical formulas of rare earths' minerals from the Malmyzhskoe deposit

 $1 - (Ce_{0.44}Nd_{0.21}La_{0.20}Pr_{0.05}Ca_{0.04}Sm_{0.03}Gd_{0.03}Eu_{0.02}Tm_{0.01}Th_{0.01}U_{0.01})_{\Sigma^{1.05}}P_{0.97}O_4$ 

 $2 - (Ce_{0.37}La_{0.18}Nd_{0.14}Th_{0.11}Ca_{0.10}Pr_{0.04}Sm_{0.02}Gd_{0.02}Pb_{0.01}Eu_{0.01}Dy_{0.01})_{\Sigma^{1.01}}(P_{0.96}Si_{0.06})_{\Sigma^{1.02}}O_4$ 

 $3 - (Ce_{0.33}Th_{0.24}Nd_{0.19}La_{0.12}Ca_{0.06}Pr_{0.03}Gd_{0.03}Pb_{0.02}Eu_{0.02}Sm_{0.01}Ho_{0.01})_{\Sigma 1.06}(P_{0.76}Si_{0.21})_{\Sigma 0.97}O_4$ 

 $4 - (Y_{0.79} Dy_{0.06} Yb_{0.06} Er_{0.04} Gd_{0.03} Sc_{0.02} Sm_{0.01})_{\Sigma^{1.01}} (P_{0.97} Si_{0.05})_{\Sigma^{1.02}} O_4$ 

 $5 - Ca_{1.14}(Ce_{0.44}Nd_{0.18}La_{0.14}Y_{0.04}Sm_{0.04}Pr_{0.03}Eu_{0.03}Dy_{0.02}Er_{0.01})_{\Sigma 0.93}(Al_{1.77}Fe_{1.03}Mg_{0.34})_{\Sigma 3.14}[Si_{3.21}O_{11}]O(OH)$ 

 $6 - Ca_{1.28}(Ce_{0.34}La_{0.14}Nd_{0.11}Y_{0.04}Pr_{0.05}Eu_{0.04}Er_{0.03}Sm_{0.02}Ho_{0.02}Lu_{0.02}Tm_{0.01}Yb_{0.01}Th_{0.01})_{\Sigma^{0.84}}(Al_{2.23}Fe_{0.92})_{\Sigma^{3.15}}[Si_{3.11}O_{11}] + O(OH)$ 

 $7 - Ca_{0.81}(Ce_{0.53}La_{0.31}Nd_{0.15}Pr_{0.04}Y_{0.03}Gd_{0.02}Lu_{0.01}Sm_{0.01}Eu_{0.01}Yb_{0.01})_{\Sigma^{1,12}}(CO_3)_2F_{1.00}$ 

 $8 - Ca_{0.91}(Ce_{0.45}La_{0.26}Nd_{0.16}Pr_{0.05}Y_{0.02}Sm_{0.02}Eu_{0.02}Gd_{0.02}Er_{0.01}Tm_{0.01})_{\Sigma^{1.02}}(CO_3)_2F_{0.85}$ 

 $9 - Ca_{0.90}(Ce_{0.47}La_{0.30}Nd_{0.16}Y_{0.04}Pr_{0.03}Sm_{0.02}Eu_{0.01}Gd_{0.01}Yb_{0.01}Lu_{0.01})_{\Sigma^{1.06}}(CO_3)_2F_{0.96}$ 

 $10 - (Th_{0.65}Zr_{0.19}Y_{0.13})_{\Sigma^{0.97}}(Si_{0.98}V_{0.07})_{\Sigma^{1.05}}O_4$ 

 $11 - (Th_{0.59}Y_{0.16}U_{0.05}Zr_{0.02}Dy_{0.02}Ho_{0.02}Er_{0.02}Lu_{0.01})_{\Sigma^{0.89}}(Si_{1.15}V_{0.03})_{\Sigma^{1.18}}O_4$ 

Примечание. 1—3 — монацит-(Се), 4 — ксенотим-(Ү), 5, 6 — алланит-(Се), 7—9 — синхизит-(Се), 10, 11 — торит.

Выделения **монацита-(Се)** выполняют поры в апатите, кислом плагиоклазе, калиевом полевом шпате, пирите, халькопирите, кварце, цирконе, сериците; реже они встречаются в виде включений в апатите, кварце, пирите и халькопирите (рис. 1,  $\delta$ ,  $\epsilon$ ). На Малмыжском месторождении монацит часто наблюдается в серицит-хлорит-кварцевых метасоматитах по диоритам, диоритовым порфиритам и гранодиорит-порфирам. Размеры зерен монацита достигают 15—20 мкм. Для минерала характерно высокое суммарное содержание редких земель (63—71 мас. %). В монаците, наряду с преобладающим церием (до 31.7 мас. % Се<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), отмечается лантан и неодим, содержание каждого из которых колеблется в пределах 6.2—16.3 мас. % (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и 6.0—16.9 мас. % (Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). В меньшей степени монацит содержит (1—4 мас. %) Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, реже Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, иногда Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> и Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

В некоторых кристаллах в больших количествах диагностирован торий — 1—18 мас. % (максимальное 24.0 мас. % ThO<sub>2</sub>). В единичных случаях торий практически полностью отсутствует. Иногда в кристаллах монацита наблюдается значительное уменьшение содержания тория от центра кристалла (13.5 мас. % ThO<sub>2</sub>) к краям (5.0 мас. % ThO<sub>2</sub>). Для монацита с низким содержанием тория часто характерно присутствие урана (UO<sub>2</sub> до 1.2 мас. %). Иногда наблюдается выпадение мелких зерен торита в монаците.

Ксенотим-(Y) часто встречается в серицит-хлорит-кварцевых метасоматитах по диоритам, преимущественно в ассоциации с более распространенными монацитом и цирконом. Наблюдается он на границах кварца и кислого плагиоклаза (зерна размером до 7 мкм) в ассоциации с цирконом, а также в калиевых полевых шпатах, ассоциирующих с кислым плагиоклазом и содержащим монацит-(Ce) пиритом (рис. 1,  $\partial$ ). Вместе с монацитом ксенотим иногда образует мелкую рассеянную вкрапленность во фторапатите (менее 2 мкм). Зерна ксенотима преимущественно изометричные округлые или же длиннопризматические (до 30 мкм), редко встречаются короткопризматические. Ксенотим содержит примеси кремния и кальция (редко до 6.4 мас. % SiO<sub>2</sub> и 0.4 мас. % CaO, иногда же они полностью отсутствуют), а также характеризуется дефицитом иттрия, который замешается преимущественно HREE (гадолиний, эрбий, иттербий, лютеций) и самарием (рис. 3). В ксенотиме часто отмечается и примесь UO<sub>2</sub> (до 1.2 мас. %). Таким образом, ксенотим Малмыжского месторождения содержит около 75-80 % минала УРО4, 20-25 % минала  $HREE[PO_4]$  и менее 1 % минала коффинита. Содержание редких земель в ксенотиме достигает 63 мас. %.

Обогащенный редкоземельными элементами фторапатит установлен в серицит-хлорит-кварцевых метасоматитах, развитых по ксенолиту песчаников в диоритовом штоке в виде реакционных структур вместе с монацитом, ксенотимом, цирконом и торитом (рис. 1, c). Реже обогащенный *REE* фторапатит встречается в кварц-пирит-серицитовых метасоматитах по диоритам, в ассоциации с монацитом и торитом. Часто наблюдаются ассоциации апатита с Mn-содержащим ильменитом и титанитом, которые замещаются хлоритом, серицитом и эпидотом (рис. 1, c). Фторапатит содержит до 4.3 мас. % фтора и до 1.3 мас. % хлора. Примесь *REE* в апатите может достигать 10.8 мас. % (на сумму их оксидов).

Алланит-(Се) на Малмыжском месторождении установлен в серицит-хлорит-кварцевых метасоматитах по диоритам и диоритовым порфиритам, где





Рис. 2. Алланит-эпидотовый прожилок в породе, сложенной анортитом (Pl), хлоритом (Chl) и кварцем (Qtz); Aln — алланит, Ep — эпидот, Mnt — магнетит.

Fig. 2. Allanite-epidote veinlet in the rock composed of anorthite (Pl), chlorite (Chl) and quartz (Qtz); Aln — allanite, Ep — epidote, Mnt — magnetite.

встречается в виде самостоятельных зерен неправильной формы или таблитчатых кристаллов размером до 75 мкм (рис. 1, *a*), а иногда образует прожилки в породообразующих силикатах (рис. 2). Нередко наблюдаются включения его зональных таблитчатых кристаллов размером до 200 мкм по длинной оси в эпидоте (рис. 1, *e*). Алланит существенно обогащен церием (до 11.6 мас. %  $Ce_2O_3$ ), в меньшей степени лантаном (до 4.9 мас. %  $La_2O_3$ ) и неодимом (до 5.4 мас. %  $Nd_2O_3$ ) (рис. 3). Суммарное содержание *REE* в алланите достигает 24.7 мас. % (на сумму оксидов). В некоторых кристаллах в небольших количествах диагностирован торий (ThO<sub>2</sub> до 0.8 мас. %), а в единичных случаях в содержащем торий алланите также устанавливается уран (UO<sub>2</sub> до 0.4 мас. %).

Синхизит-(Се) встречается в виде игольчатых индивидов и розетковидных агрегатов размером от 25 до 100 мкм. Преимущественно он локализуется в зонах интенсивных кварц-серицитовых вторичных изменений (филлизитах)

Рис. 1. Формы выделения и ассоциации редкоземельных минералов Малмыжского месторождения (РЭМ-фотографии в отраженных электронах).

а — срастание алланита (Aln) с пиритом (Ру) и халькопиритом (Сру) в кварц-сульфидном прожилке; б — срастание монацита (Mnz), фторапатита (Ар) и алланита в метасоматическом агрегате альбита (Ab) и калиевого полевого шпата (Kfs); в — псевдоморфоза синхизита (Syn) по рутилу (Rt) в серицит-хлоритовом агрегате; г — зональный кристалл давидита (Dav) в матрице, сложенной калиевым полевым шпатом (Kfs), кварцем (Qtz), серицитом (Ser) и хлоритом (Chl); д — включениями (Xen) в плагиоклазе (Pl) на контакте с халькопи-рит-хлоритовым прожилком; е — эпидот (Ep) со светлыми зонами, обогащенными РЗЭ и включениями таблитчатых кристаллов алланита; матрица представлена серицитом и хлоритом. Cal — кальцит, Sp — титанит, Zr — циркон.

Fig. 1. Forms of segregation and associations of rare earths' minerals of the Malmyzhskoe deposit (SEM photographs in reflected electrons).



Рис. 3. Соотношения крупных катионов в редкоземельных минералах Малмыжского месторождения. *LREE* — La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu; Y + *HREE* — Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.

Fig. 3. Ratios of large cations in rare earth minerals of the Malmyzhskoe deposit. *LREE* — La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu; Y + *HREE* — Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.

по диоритам, где развивается по рутилу в ассоциации с серицитом и хлоритом, реже по алланиту в ассоциации с Мп-содержащим ильменитом и хлоритом (рис. 1, *в*).

Химический состав синхизита отличается преобладанием церия (до 25.8 мас. % Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; рис. 2), содержание которого почти в два раза выше, чем содержание лантана (до 15 мас. % La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и в три раза выше, чем содержание неодима (до 8.4 мас. % Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Из других редких земель в ощутимых количествах присутствуют:  $Pr_2O_3$  (1.0—3.4 мас. %),  $Y_2O_3$  (0.8—2.0 мас. %),  $Sm_2O_3$  (0.5—1.8 мас. %),  $Gd_2O_3$  (0.1—1.3 мас. %),  $Eu_2O_3$  (0.1—1.7 мас. %). Количество СаО колеблется в широких пределах: от 7.3 до 17.6 мас. %. Торий и уран установлены в незначительных концентрациях (до 0.7 и 0.5 мас. %) оксидов соответственно), а в некоторых зернах они полностью отсутствуют. Суммарное содержание редких земель в синхизите достигает 55.4 мас. %).

**Торит ThSiO**<sub>4</sub> встречается в виде включений в кварце, апатите, кислом плагиоклазе, ильмените, хлорите, сериците, часто вместе с цирконом и монацитом. Он образует мелкие выделения неправильной формы размером преимущественно не более 10 мкм. В торите присутствуют небольшие количества  $UO_2$  (до 5.1 мас. %), иногда ванадия и свинца. Суммарное содержание примесных редкоземельных элементов, преимущественно Y + *HREE* (преобладает иттрий, в меньших количествах Dy, Ho, Er, Yb, Lu), не превышает 9.8 мас. %. Присутствие редких земель объясняется вхождением в торит ксенотимового компонента (Y,*HREE*)PO<sub>4</sub>.

Давидит — сложный оксид, относящийся к группе кричтонита. На Малмыжском месторождении он установлен в серицит-хлорит-кварцевых метасоматитах, развитых по ксенолиту песчаников в диоритовом штоке. Встречается этот оксид в виде включений таблитчатых кристаллов размером около 10 мкм в калиевом полевом шпате и сериците (рис. 1, *г*), включающими так же редкоземельный фторапатит, монацит и циркон.

Из редких земель в давидите незначительно преобладает  $Y_2O_3$  (до 3.2 мас. %) по сравнению с входящими в его состав  $La_2O_3$  (до 2.6 мас. %) и  $Ce_2O_3$  (до 2.2 мас. %; рис. 3), но атомное отношение *LREE* и Y близко к 1:1 (рис. 3). Суммарное содержание *REE* в минерале не превышает 7.9 мас. %. В качестве примеси присутствует до 1.8 мас. % MnO. Состав давидита в среднем соответствует формуле:  $(La_{0.59}Ce_{0.36})_{0.95}Y_{0.93}(Ti_{13.47}Fe^{3+}_{3.43}Fe^{2+}_{2.46}Mn_{0.64})_{20}O_{38}$ .

Содержащие редкоземельные элементы минералы на Малмыжском месторождении подразделяются на преимущественно содержащие *LREE* или же Y + *HREE*. Исключением является только давидит, в котором легкие редкоземельные элементы и иттрий находятся в соотношении 1:1 (рис. 3).

Наиболее распространены минералы с преобладанием *LREE*: монацит, алланит, синхизит и обогащенный редкоземельными элементами фторапатит. В каждом из этих минералов основными редкоземельными элементами являются церий, лантан и неодим, которые находятся в них в следующих соотношениях. Так, для монацита в среднем соотношение Ce:La:Nd составляет 2:1:1, для алланита — 2.9:1.2:0.9, для синхизита — 2.9:1.7:1.0. Во фторапатите Малмыжского месторождения соотношение Ce:La:Nd непостоянное и варьирует в пределах 2.6—3.4:1.0—1.5:1.0—2.0.

Минералы с преобладанием Y + *HREE* распространены меньше и соответственно кларкам иттрий в них значительно преобладает над  $\sum HREE$ . Так, в торите соотношение Y: $\sum HREE - 2:1$ , а в ксенотиме - 2.6:1.0.

Торий — постоянный спутник *REE* всего ряда, характерен для большинства редкоземельных минералов Малмыжского месторождения, за исключением давидита и содержащего *REE* фторапатита. Наиболее высокое содержание тория отмечается в торите и монаците, но в последнем иногда он может полностью отсутствовать.

Уран в редкоземельных минералах месторождения встречается значительно реже, чем торий. Часто его примесь наблюдается в Y + *HREE* содержащих минералах — ксенотиме и торите. Из минералов с преобладанием *LREE* уран установлен в монаците с низким содержанием тория и иногда отмечается в содержащем торий алланите. В синхизите также часто присутствует небольшая примесь урана, но в отличие от монацита и алланита связи его содержания с количеством тория не выявлено.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Можно предположить, что алланит, находящийся в ассоциации с монацитом, образовался за счет реакции его частичного замещения (Tomkins, 2007; Janots, 2008; Савко и др., 2009). Условия образования и разложения алланита в этих ситуациях остаются дискуссионными, и факторы, влияющие на его стабильность, четко не установлены. Большинство авторов полагают, что алланит замещает монацит в интервале температур 400—450 °С и остается стабильным до амфиболитовой фации (Smith, 1990; Wing, 2003, и др.). Учитывая широкое развитие в наблюдаемых парагенезисах пирита и/или халькопирита, можно предположить, что алланит появляется в результате таких реакций: монацит + пирит/халькопирит + Ca<sup>2+</sup> (в анортите и/или карбонате) + флюид (H<sub>2</sub>O, HF, NaCl)  $\rightarrow$  алланит + алатит + альбит + флюид (H<sub>2</sub>O, S<sub>2</sub>). В связи

со сходным набором *REE* в составе редкоземельного апатита предполагается его замещение алланитом при более низких температурах: хлорит + серицит + монацит + флюид (H<sub>2</sub>O, HF, CO<sub>2</sub>)  $\rightarrow$  алланит + апатит.

Наблюдаемые в обогащенном редкоземельными элементами фторапатите мелкие фазы монацита и ксенотима, скорее всего, результат выпадения редкоземельных элементов в виде собственных минералов по схеме апатит<sub>LREE + HREE</sub>  $\rightarrow$  апатит + монацит + ксенотим. Присутствие хлора во фторапатите указывает на гидротермальное происхождение минералов с участием высокотемпературного флюида (Перевозникова, Мирошниченко, 2009; Авченко и др., 2012).

Появление синхизита в ассоциации с рутилом, серицитом и хлоритом можно описать реакцией: алланит + биотит + магнетит + титанит + хлорит + флюид (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, HF)  $\rightarrow$  синхизит + серицит + кварц + рутил + ильменит + хлорит + флюид (H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O). Реакционные структуры замещения алланита синхизитом предполагают, что синхизит с хлоритом образовались за счет реакции алланита и флюида при участии плагиоклаза, который в ходе реакции меняет свой состав от основного и среднего до кислого с высвобождением кальция: алланит + анортит + флюид (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, HF, NaCl)  $\rightarrow$  синхизит + хлорит + альбит. Также возможно предположить образование синхизита при разложении монацита с участием кальция, источником которого, вероятно, также является плагиоклаз: монацит + кальцит + флюид (H<sub>2</sub>O, HF)  $\rightarrow$  синхизит + апатит + флюид (CO<sub>2</sub>).

Отмечаемое уменьшение содержания тория в кристаллах монацита от центра к краям, вероятно, свидетельствует о метасоматических преобразованиях на границах минерала (Юшкин и др., 1988; Phosphates., 2003).

#### выводы

В результате изучения минерального состава пород установлено, что минералы, в состав которых входят редкоземельные элементы на Малмыжском месторождении — это алланит-(Ce), монацит-(Ce), ксенотим-(Y), синхизит-(Ce), обогащенный редкоземельными элементами фторапатит, торит и давидит. Они встречаются не только в виде редкой акцессорной вкрапленности в основной массе вмещающих руды метасоматитов, но также ассоциируют с рудными минералами и находятся в реакционных взаимоотношениях друг с другом. Таким образом, редкоземельные минералы Малмыжского месторождения в большинстве случаев имеют гидротермальное происхождение. Источником редкоземельных элементов преимущественно служили вмещающие и рудоносные интрузии среднего и кислого составов. В результате метасоматических преобразований пород, сопровождающих формирование медно-порфировых руд, РЗЭ переоткладывались, образуя новые редкоземельные минералы в метасоматитах, нередко образуя парагенезисы с сульфидами.

Авторы выражают благодарность члену-корреспонденту РАН И. В. Пекову за ценные советы и консультации на этапе подготовки статьи.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-35-00520. Авченко О. В., Вах А. С., Чудненко К. В., Шарова О. И. Физико-химические условия образования Al-F сфена в рудно-метасоматических породах Березитового месторождения // Геохимия. **2012**. № 5. С. 453—469.

Буханова Д. С. Вторичные изменения вмещающих пород медно-порфирового месторождения Малмыж, Дальний Восток России / Матер. XII региональной молодежной научной конференции «Природная среда Камчатки». **2013**. С. 15—28.

Буханова Д. С. Высокотемпературные газово-жидкие включения в жильном кварце медно-порфирового месторождения Малмыж, Дальний Восток России / Матер. XIII региональной молодежной научной конференции «Природная среда Камчатки». **2014**. С. 69—80.

Иванов В. В., Кононов В. В., Игнатьев Е. К. Минералого-геохимические особенности рудной минерализации в метасоматитах золотомедного рудного поля Малмыж (Нижнее Приамурье) / Матер. Всероссийской конференции «VIII Косыгинские чтения: Тектоника, глубинное строение и минерагения востока Азии», **2013**. С. 285—261.

Савко К. А., Кориш Е. Х., Пилюгин С. М. Метаморфические реакции образования *REE*-минералов в углеродистых сланцах Тим-Ястребовской структуры, Воронежский кристаллический массив // Вестник ВГУ. Серия Геология. **2009**. № 2. С. 93—109.

Перевозникова Е. В., Мирошниченко Н. В. Таусонит и фтор-глиноземистый титанит в метаморфизованных металлоносных осадках триасовой кремнистой формации Сихотэ-Алиня // Тихоокеанская геология. **2009**. Т. 28. № 3. С. 101—105.

Читалин А. Ф., Ефимов А. А., Воскресенский К. И., Игнатьев Е. К., Колесников А. Г. Малмыж — новая крупная золотомедно-порфировая система мирового класса на Сихотэ-Алине // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. **2013**. № 3. С. 65—69.

Юшкин Н. П., Иванов О. К., Попов В. А. Введение в топоминералогию Урала. М.: Наука, 1986. 294 с.

#### References

*Avchenko O. V., Vakh A. S., Chudnenko K. V., Sharovaκo O. I.* Physicochemical crystallization conditions of Al–F sphene in metasomatic rocks with ore mineralization at the Berezitovoe deposit. *Geochem. Int.* **2012**. N 5. P. 453–469.

*Bukhanova D. S.* Host rock alteration of the Malmyzh copper-porphyry deposit, Russian Far East. In: *Proc. of the XII regional youth conf. «The natural environment of Kamchatka»*. Petropavlovsk-Kamchatsky, **2013**. P. 15—28 (*in Russian*).

Bukhanova D. S. High-temperature fluid inclusions in vein quartz from Malmyzh copper porphyry deposit, Russian Far East. In: Proc. of the XIII regional youth conf. «The natural environment of Kamchatka». Petropavlovsk-Kamchatsky, **2014**. P. 69—80 (in Russian).

Chitalin A. F., Yefimov A. A., Voskresensky K. I., Ignatyev Y. K., Kolesnikov A. G. Malmyzh — a new large world-class porphyry copper-gold system in Sikhote Alin. *Miner. Res. of Russia. Economics and Management.* **2013**. N 3. P. 65—69 (*in Russian*).

Ivanov V. V., Kononov V. V., Ignatiev E. K. Mineralogical and geochemical features of ore mineralization in metasomatites from Malmyzh gold-copper ore field (Lower Priamurye). In: Proc. of the All-Russ. Conf. «VIII Kosygin's readings Tectonics, deep structure and minerageny of East Asia». 2013. P. 258—261 (in Russian).

*Janots E.* 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. Metamorph. Geol.* **2008.** Vol. 26. N 5. P. 509—526.

Perevoznikova E. V., Miroshnichenko N. V. Tausonite and fluorine-alumina titanite in metamorphosed metalliferous sediments of the Sikhote-Alin Triassic Siliceous Formation. *Russian J. Pacific Geol.* **2009**. Vol. 28. N 3. P. 101–105 (*in Russian*).

Phosphates: Geochemical, geobiological and materials importance / Eds M. L. Kohn, J. Rakovan, J. M. Hughes. *Rev. Miner. Geochem.* **2003**. Vol. 48. 742 p.

Savko K. A., Korish E. Kh., Pilyugin S. M. The REE-mineral forming metamorphic reactions in the carbonaceous schists within the Tim-Yastrebovsky structure, Voronezh crystalline massif. Proc. VSU. Series: Geology. 2009. N 2. P. 93—109 (in Russian).

Smith H. A., Barero B. Monazite U-Pb dating of staurolite grade metamorphism in pelitic schists. Contrib. Miner. Petrol. 1990. Vol. 105. P. 602–615.

*Tomkins H. S.* Accessory phase petrogenesis in relation to major phase assemblages in pelites from the Nelson contact aureole, southern British Columbia. *J. Metamorph. Geol.* **2007**. Vol. 25. N 4. P. 401–421.

*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. Miner. Petrol.* **2003**. Vol. 145. P. 228—250.

Yushkin N. P., Ivanov O. K., Popov V. A. Introduction to topomineralogy of Urals. Moscow: Nauka, **1986**. 294 p. (*in Russian*).

Поступила в редакцию 14 июня 2017 г.