

Первые данные о Th–REE минерализации в магматических породах основного-ультраосновного состава западного склона Южного Урала

С.Г. Ковалев*, С.С. Ковалев
Институт геологии УФИЦ РАН, Уфа, Россия

В статье приводятся первые данные о редкоземельной минерализации в дифференцированных интрузиях западного склона Южного Урала. При изучении минералогии пород шуйдинского, мисаелгинского, ишлинского и лысогорского комплексов были обнаружены минералы редкоземельных элементов (РЗЭ) (монацит-(Ce) и алланит-(Ce), торит (ауэрлит, чералит)) и РЗЭ-содержащие минералы (цирконолит-(Y) и эпидот). Детальный анализ химического состава минералов показал, что магматический монацит-(Ce) и алланит-(Ce) в значительной степени отличаются от метаморфогенных аналогов, описанных ранее в различных структурно-вещественных комплексах региона. Делается вывод о том, что редкоземельное минералообразование в породах основного/ультраосновного состава обусловлено дифференциацией расплава в магматической камере. Близкие температуры образования минералов из различных комплексов (ишлинский комплекс – 958°C, шуйдинский комплекс – 950–954°C, мисаелгинский комплекс – 947–952°C) свидетельствуют о тождественности процессов формирования монацита-(Ce) и алланита-(Ce). Сравнительный анализ магматических минералов РЗЭ и метаморфогенных аналогов выявил их различие, обусловленное, по нашему мнению, химизмом среды минералообразования.

Ключевые слова: Южный Урал, дифференцированные комплексы, монацит-(Ce), алланит-(Ce), торит, ауэрлит, чералит, цирконолит-(Y)

Для цитирования: Ковалев С.Г., Ковалев С.С. (2023). Первые данные о Th–REE минерализации в магматических породах основного-ультраосновного состава западного склона Южного Урала. *Георесурсы*, 25(1), с. 95–107. <https://doi.org/10.18599/grs.2023.1.10>

Введение

В настоящее время известно более 70 собственно редкоземельных минералов и около 280 минералов, в которые они входят в качестве примесей. В мировой литературе активно рассматриваются вопросы метаморфогенного генезиса минералов редкоземельных элементов (РЗЭ) (Савко и др., 2010; Gibson et al., 2004; Tomkins, Pattison, 2007; Wing et al., 2003 и др.). Большое количество публикаций посвящено редкоземельному минералообразованию в породах, представляющих собой рудные, либо рудоносные формации на этот вид минерального сырья (карбонатиты, недосыщенные кремнеземом щелочные породы, щелочные и глиноземистые граниты, пегматиты и оксидно-фосфатные месторождения железо-титановых руд) (Кулешевич, Дмитриева, 2012; Anenburg et al., 2015 и др.). В то же время, данные о редкоземельных и ториевых минералах в породах базит/гипербазитового состава нормальной щелочности в мировой литературе практически полностью отсутствуют. В последнее время нами был получен новый материал о Th–REE минерализации в магматических породах основного/ультраосновного состава западного склона Южного Урала, восполняющий этот пробел. Целью данного исследования является

характеристика видового разнообразия Th–REE минералов в породах основного/ультраосновного состава и выяснение условий и механизмов их образования.

Методы исследования

Минералы были изучены на растровом электронном микроскопе РЭММА-202М с рентгеновским энерго-дисперсионным спектрометром LZ-5 (SiLi детектор, разрешение 140 eV) и детекторами вторичных (SE) и отраженных (COOMPO) электронов в Институте минералогии УрО РАН (г. Миасс, аналитик В.А. Котляров). При проведении количественного анализа в точке применялось ускоряющее напряжение 20–30 кВ при токах зонда от 4 до 6 нА. При анализе состава минералов использовались стандарты чистых металлов (Micro-Analysis Consultants LT, LTD, X-RAY Microprobe standards, Registered Standard Number 1362) или стандарты синтетических (или природных) минералов (Astimex Scientific Limited, Mineral Mount Serial N0:01-044).

Кроме того, минералы лысогорского и мисаелгинского комплексов изучались на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega Compact с энерго-дисперсионным анализатором Xplorer Oxford Instruments (ИГ УФИЦ РАН, Уфа). Обработка спектров производилась автоматически при помощи программного пакета AzTec One с использованием методики TrueQ. При съёмке использованы следующие установки: ускоряющее напряжение – 20 кВ, ток зонда – 4 нА, время накопления спектра в точке – 60 сек в режиме «Point&ID», диаметр пучка ~ 3 мкм. При анализе использовался встроенный комплект эталонов Oxford

* Ответственный автор: Сергей Григорьевич Ковалев
e-mail: kovalev@anrb.ru

© 2023 Коллектив авторов

Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

Instruments Standards, представленный природными и синтетическими соединениями.

Концентрации редкоземельных элементов, урана и тория определены методом ICP-MS в ЦИИ ВСЕГЕИ (г. Санкт-Петербург). Методика выполнения измерений обеспечивает с вероятностью $P = 0,95$ получение результатов анализа с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в ОСТ 41-08-214-04 для III категории точности. Анализ подготовленных растворов проводили на приборах «ELAN-6100 DRC» и «Agilent 7700» с использованием компьютерной программы обработки данных «TOTALQUANT».

Геолого-геохимическая характеристика

Магматические комплексы основного/ультраосновного состава, распространенные в пределах западного склона Южного Урала, являются южным продолжением зоны распространения аналогичных пород Урала, приуроченной к Западно-Уральскому поднятию. Характерной чертой этого типа магматизма в регионе является широкое распространение дифференцированных тел различной мощности (от 15–25 м и до более чем 200 м) (Алексеев и др., 2000, 2003; Сазонова и др., 2011; Носова и др., 2012).

Шуйдинский комплекс распространен среди отложений бурзянской серии (RF_1) в районе Бакальского рудного поля (рис. 1). Он объединяет асимметрично и симметрично дифференцированные тела переменной (15–30 м) мощности. Асимметрично построенный силл мощностью около 30 м был изучен в естественном обнажении (Алексеев и др., 2003). Сложен он оливиновыми клинопироксенитами (рис. 2, в), оливиновыми вебстеритами, двупироксеновыми габбро-долеритами и характеризуется наличием двух горизонтов: верхнего (основного) и нижнего (ультраосновного).

Породы ультраосновного горизонта представлены темно-зелеными разновидностями массивной текстуры с равномернотекстурированной, порфировидной или порфировой структурой. Минеральный состав включает: оливин, ортопироксен, клинопироксен, амфибол, плагиоклаз, магнетит, хромшпинелид, ильменит, сульфиды (пентландит, зигенит, галенит, халькопирит, пирротин и пирит) и апатит.

Верхний горизонт неоднороден по количественно-минеральному составу слагающих его пород. Они изменяются от вебстеритов, через промежуточные разновидности, до двупироксеновых габбро-долеритов и их лейкократовых разновидностей.

Мисаелгинский комплекс представлен двумя дифференцированными телами мощностью 45 и более 216 м, расположенными в юго-западной части тараташского метаморфического комплекса (рис. 1) (Алексеев и др., 2000). В их сложении участвуют: порфировидные оливиновые долериты (в эндоконтактных зонах), среднетекстурированные оливиновые пироксениты (рис. 2, б), габбро-долериты и феррогаббро-долериты. В интрузиве выделены следующие горизонты (снизу вверх): нижняя эндоконтактная зона мощностью около 2 м, ультраосновной горизонт – 110–112 м и габбровый горизонт – 100–110 м.

Нижняя эндоконтактная зона сложена порфировидными оливиновыми долеритами со среднетекстурированной порфировидной структурой и массивной текстурой. Минеральный состав включает: оливин, ортопироксен,

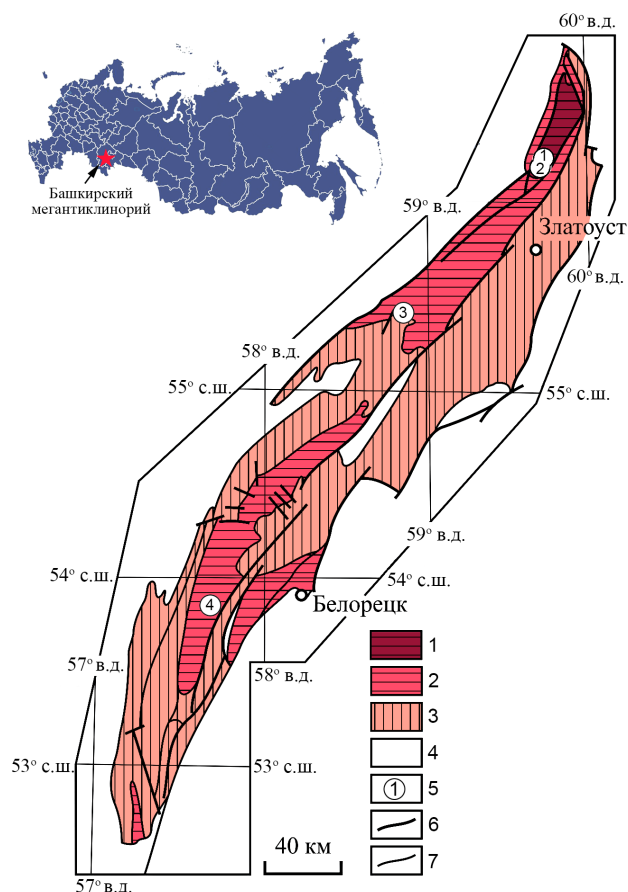


Рис. 1. Геологическая схема распространения дифференцированных комплексов в пределах Башкирского мегантиклинория. 1 – архейско-протерозойские отложения; 2 – нижнерифейские отложения; 3 – среднерифейские отложения; 4 – палеозойские отложения; 5 – тела дифференцированных комплексов (1 – мисаелгинский комплекс; 2 – лысогорский комплекс; 3 – шуйдинский комплекс; 4 – ишлинский комплекс); 6 – тектонические границы; 7 – стратиграфические границы

клинопироксен, плагиоклаз, бурую роговую обманку, биотит, магнетит, титаномагнетит, ильменит, сульфиды, апатит, титанит.

Ультраосновной горизонт представлен среднетекстурированными оливиновыми пироксенитами и вебстеритами, микроструктурные особенности и минеральный состав которых изменяются (постепенно) в зависимости от местоположения в разрезе. В сложении пород участвуют оливин, ортопироксен, клинопироксен, плагиоклаз, биотит, магнетит, ильменит (пикроильменит), хромшпинелид (хроммагнетит), халькопирит, пирротин, пентландит.

Габбровый горизонт сложен типичными габбро (рис. 2, а), феррогаббро-долеритами, их более лейкократовыми разновидностями до жильных плагиогранитов. Минеральный состав включает клинопироксен, плагиоклаз, амфибол, биотит, магнетит, титаномагнетит, сульфиды (при преобладании пирита). В верхних частях тела присутствуют прожилки плагиогранитного состава мощностью 5–10 см, сложенные плагиоклазом № 4–46 в количестве до 40–60 %, серицитом, магнетитом и апатитом, которые являются наиболее кислыми дериватами магмы, сформировавшей интрузив.

Ишлинский комплекс представлен тремя разоб-щенными выходами («Курманайская дайка», Ишлинские оливиновые пироксениты и оливиновые пироксениты

руч. Интурат), протягивающимися в субмеридиональном направлении более чем на 8–10 км (рис. 1). Для пород характерны порфировидные, неравнозернистые, часто пойкилитовые, близкие к кумулятивным структуры, с идиоморфными и субидиоморфными кристаллами оливина (20–50 об.%) и пироксенов (40–50 об.%), «сцементированные» ксеноморфными и субидиоморфными кристаллами основного плагиоклаза (рис. 2, г). Размер зерен темноцветных минералов меняется от 2,0–2,5 мм до сотых долей мм. В качестве второстепенных минералов присутствуют высокомагнезиальный биотит и коричневая роговая обманка. Акцессорные минералы – апатит, ильменит, магнетит, хромшпинелид.

Интрузивные тела **лысогорского комплекса** расположены среди кристаллических сланцев тараташского комплекса (рис. 1). К настоящему времени известно не менее 8 тел, вскрытых на Лысогорском, Куватальском, Магнитном и Шигирском участках. Интрузивные массивы образуют обычно полого падающие на запад, либо восток дайкоподобные секущие тела.

В сложении комплекса участвуют: порфировидные оливиновые пироксениты, мелко- и среднезернистые пироксениты, биотитовые и субщелочные долериты. Порфировидные оливиновые пироксениты образуют нижнюю и верхнюю эндоконтактные зоны мощностью первые десятки см, а также нижний горизонт мощностью до 2–3 м (рис. 2, д, е). Основная масса пород сложена мелко- и

среднезернистыми пироксенитами с зонами шпиро-такситовых пироксенитов, в которых присутствуют прожилки и обособления субщелочных долеритов и эссекситов.

Шпиро-такситовая текстура обусловлена «пятнистым» распределением агрегатов темноцветных минералов, не имеющих четких границ с основной массой пород. Прожилки и обособления кислого материала присутствуют практически по всему разрезу тел, но наблюдается тенденция к увеличению их количества и сгущению в верхних, прикровельных горизонтах. В зонах такситовых пироксенитов фиксируются мелкие (не более 2–3 см), округлые обломки гиперстен- и оливинсодержащих базальтов и реже ксенолиты ороговикованных и слабо метаморфизованных вмещающих пород. Минеральный состав включает: оливин, ортопироксен, клинопироксен, плагиоклаз, биотит, керсутит, магнетит, титаномagnetит, халькопирит, пирротин и пентландит. В лейкократовых обособлениях фиксируются плагиоклаз, клинопироксен, роговая обманка, биотит, калиевый полевой шпат, альбит, кварц, иногда щелочной амфибол (рибекит).

Распределение РЗЭ в дифференцированных комплексах характеризуется определенным своеобразием. В породах мисаелгинского комплекса степень фракционирования РЗЭ (среднее для габброидов – $La_n/Lu_n = 10,7$, $Ce_n/Yb_n = 9,1$; среднее для пироксенитов – 8,2, 7,3, соответственно), а также фракционирование легкой (La_n/Sm_n для габброидов – 2,2, пироксенитов – 2,0) и тяжелой (Gd_n/Yb_n

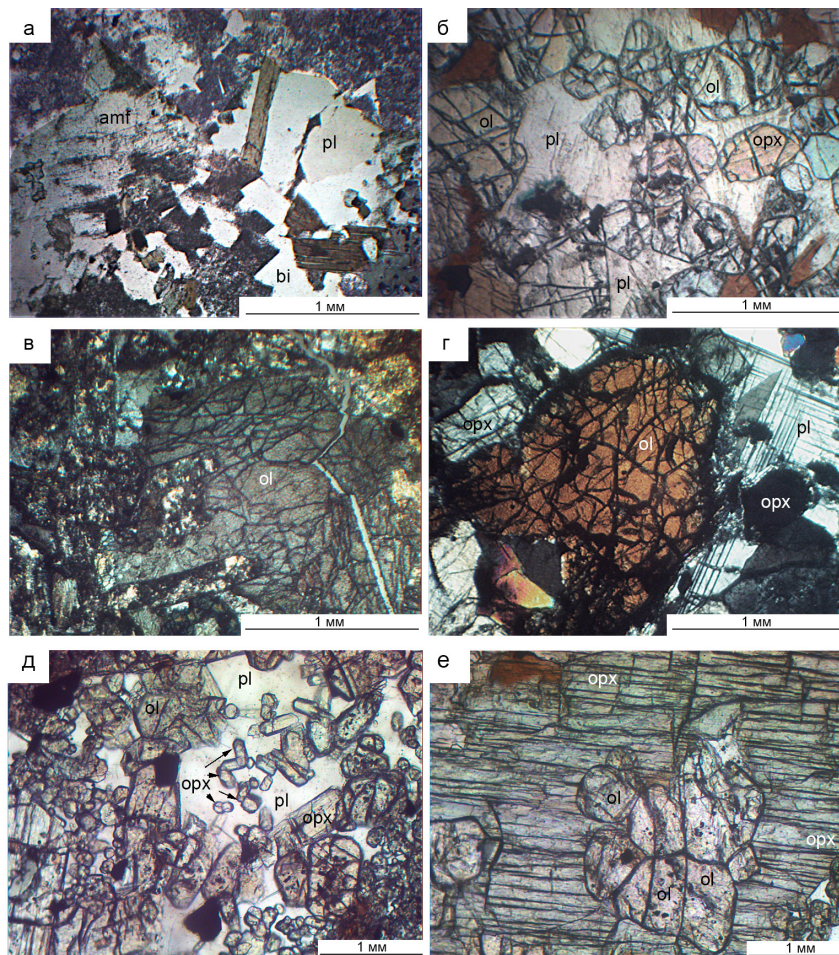


Рис. 2. Микрофотографии пород дифференцированных комплексов. а, б – мисаелгинский комплекс (а – габбро; б – оливиновый пироксенит); в – шуйдинский комплекс, оливиновый клинопироксенит; г – шилгинский комплекс, оливиновый вебстерит; д, е – лысогорский комплекс, оливиновый вебстерит. ам – амфибол, pl – плагиоклаз, bi – биотит, ol – оливин, орх – ортопироксен

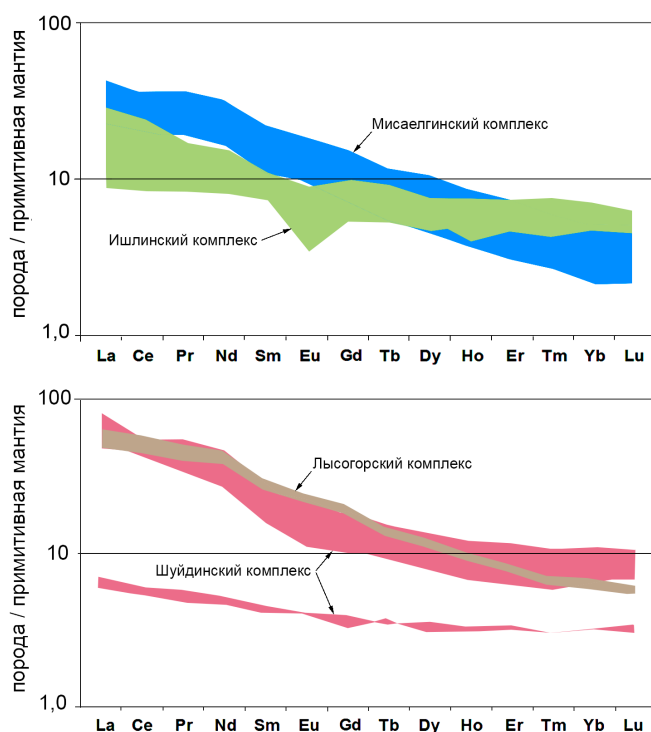


Рис. 3. Графики нормализованных содержаний РЗЭ в породах дифференцированных комплексов западного склона Южного Урала. Примитивная мантия по (McDonough, Sun, 1995)

для габброидов – 3,28, для пироксенитов – 3,06) групп, свидетельствует об их «инертном» поведении при внутрикамерной дифференциации расплава, что хорошо видно на рис. 3. Лишь на заключительных этапах остаточный расплав резко обогащается всей группой РЗЭ.

Для пород ишлинского комплекса присущ четко выраженный европиевый минимум, меньшая дифференцированность РЗЭ (рис. 3) и переменчивые индикаторные отношения. В частности, La_n/Lu_n изменяется от 1,84 до 6,32; Ce_n/Yb_n – от 1,64 до 3,88; La_n/Sm_n – 1,16 до 2,76, а Gd_n/Yb_n – от 0,67 до 1,43, что в целом свидетельствует о повышенной миграционной способности редкоземельных элементов в процессе становления массивов.

Основные геохимические характеристики пород лысогорского комплекса: La_n/Lu_n – 8,52–10,38; Ce_n/Yb_n – 7,35–8,55; La_n/Sm_n – 1,7–2,1; Gd_n/Yb_n – 2,9–3,1 близки к аналогам мисаелгинского комплекса (рис. 3). Для них характерна значительная дифференциация как легкой, так и тяжелой групп РЗЭ.

Нормализованное распределение редкоземельных элементов в породах шуйдинского комплекса резко отличается от пород, охарактеризованных выше (рис. 3). Если распределение РЗЭ и показатели их дифференцированности в габброидах (La_n/Lu_n – 7,94; Ce_n/Yb_n – 6,2; La_n/Sm_n – 2,99; Gd_n/Yb_n – 1,77) близки к аналогам из других комплексов, то породы ультраосновного горизонта резко отличаются как по количественным характеристикам (рис. 3), так и по показателям дифференцированности РЗЭ (La_n/Lu_n – 1,91; Ce_n/Yb_n – 1,75; La_n/Sm_n – 1,46; Gd_n/Yb_n – 1,13).

Таким образом, нормализованное распределение редкоземельных элементов и индикаторные отношения в породах дифференцированных комплексов подчеркивают, с одной стороны, сходство процессов распределения РЗЭ (мисаелгинский, лысогорский комплексы),

с другой – резкое отличие (ишлинский и шуйдинский комплексы), которое обусловлено условиями кристаллизации расплавов в промежуточных камерах и отчасти, возможно, степенью их метаморфических преобразований.

Содержания и распределение тория и урана в породах комплексов служат геохимическими показателями особенностей минералообразующих процессов. Так в породах Ишлинского комплекса среднее содержание Th и U составляет 1,57 и 0,38 г/т при разбросе значений от 1,0 до 2,6 и от 0,3 до 0,5 г/т, соответственно. На диаграмме U–Th (рис. 4) точки содержаний этих элементов в породах комплекса образуют локальное поле с четко проявленной прямой зависимостью и коэффициентом аппроксимации 0,86. При этом среднее значение Th/U равно 4,31, что очень близко к среднему показателю, характерному для базитов и ультрабазитов – 4,0 по (Григорьев, 2009). В базитах мисаелгинского комплекса средние содержания тория составляет 1,31 г/т при разбросе значений от 0,99 г/т до 1,8 г/т, урана – 0,25 г/т при разбросе от 0,2 г/т до 0,38 г/т. В ультрабазитах аналогичные показатели характеризуются следующими величинами: Th – 1,07 г/т (от 0,83 до 1,78 г/т), U – 0,24 г/т (от 0,16 до 0,41 г/т) при среднем содержании по ультраосновному горизонту Th – 1,07 г/т, U – 0,24 г/т. Среднее значение Th/U по комплексу составляет 4,83.

На диаграмме U–Th (рис. 4) точки содержаний этих элементов в породах комплекса также, как и в описанном выше ишлинском комплексе, группируются в локальное поле с четко проявленной прямой зависимостью и коэффициентом аппроксимации 0,84. Для пород лысогорского комплекса характерен значительный разброс в

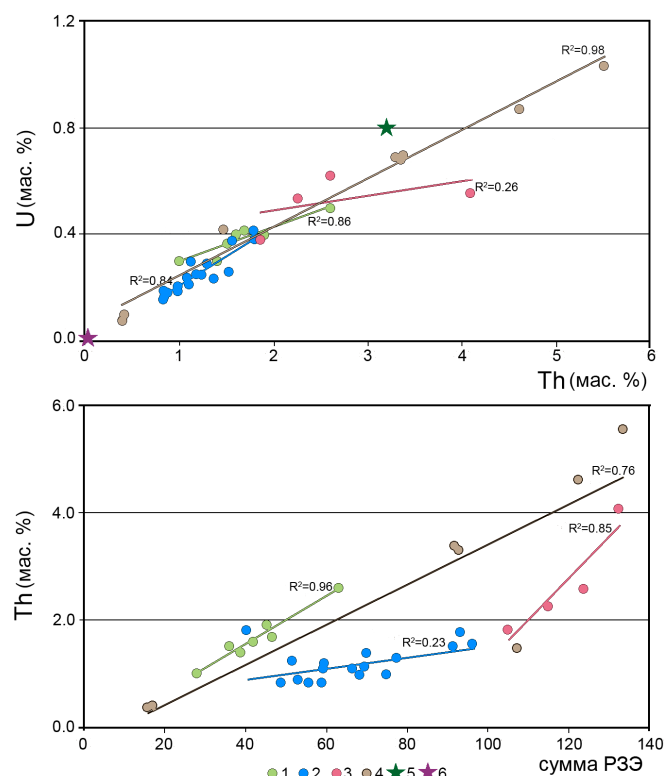


Рис. 4. Диаграммы U–Th и сумма РЗЭ–Th для дифференцированных комплексов западного склона Южного Урала. 1 – ишлинский комплекс; 2 – мисаелгинский комплекс; 3 – лысогорский комплекс; 4 – шуйдинский комплекс; 5 – среднее содержание элементов в основных породах; 6 – среднее содержание элементов в ультраосновных породах. 5, 6 – по (Григорьев, 2009)

содержаниях Th (1,85–4,1 г/т при среднем значении 2,7 г/т) и относительно стабильные содержания U (среднее 0,53 г/т при разбросе от 0,38 до 0,62 г/т). Среднее значение Th/U составляет 5,11, что превышает Th/U, характерное для пород основного и ультраосновного состава. На диаграмме U–Th (рис. 4) точки содержаний урана и тория располагаются бессистемно с коэффициентом аппроксимации 0,23. Базиты шуйдинского комплекса несколько обогащены Th (среднее – 3,73 г/т) и U (среднее – 0,75 г/т) по сравнению с породами ультраосновного горизонта (1,88 и 0,39 г/т, соответственно). При этом $Th/U_{\text{сред.}}$ составляет 4,71. Как видно из диаграммы U–Th (рис. 4), для шуйдинского комплекса характерен максимальный разброс значений, но при этом прямая зависимость между количествами урана и тория характеризуется коэффициентом аппроксимации, близким к идеальному – 0,98.

Интересные закономерности выявляются на диаграмме Th–сумма РЗЭ, из анализа которой следует, что во всех описываемых комплексах (за исключением мисаелгинского) наблюдается нормальная прямая зависимость

между содержаниями компонентов. В мисаелгинском комплексе эта зависимость отсутствует. Если мы обратимся к диаграмме нормализованных содержаний РЗЭ в породах комплексов (рис. 3), то увидим, что это единственный комплекс, в котором в процессе дифференциации расплава разделения РЗЭ не произошло. Таким образом диаграмма свидетельствует, что в процессе внутрикамерной дифференциации расплава поведение тория и редкоземельных элементов взаимосвязано и взаимозависимо.

Торий–редкоземельная минерализация

При детальном изучении пород в описанных выше комплексах были обнаружены как собственные минералы редкоземельных элементов и тория – монацит-(Ce), алланит-(Ce), торит, так и РЗЭ-содержащие минералы (эпидот, цирконолит, апатит, циркон).

Монацит-(Ce) представлен мелкими (5–8 мкм) в различной степени ограненными кристаллами призматического габитуса (рис. 5, а–г, л).

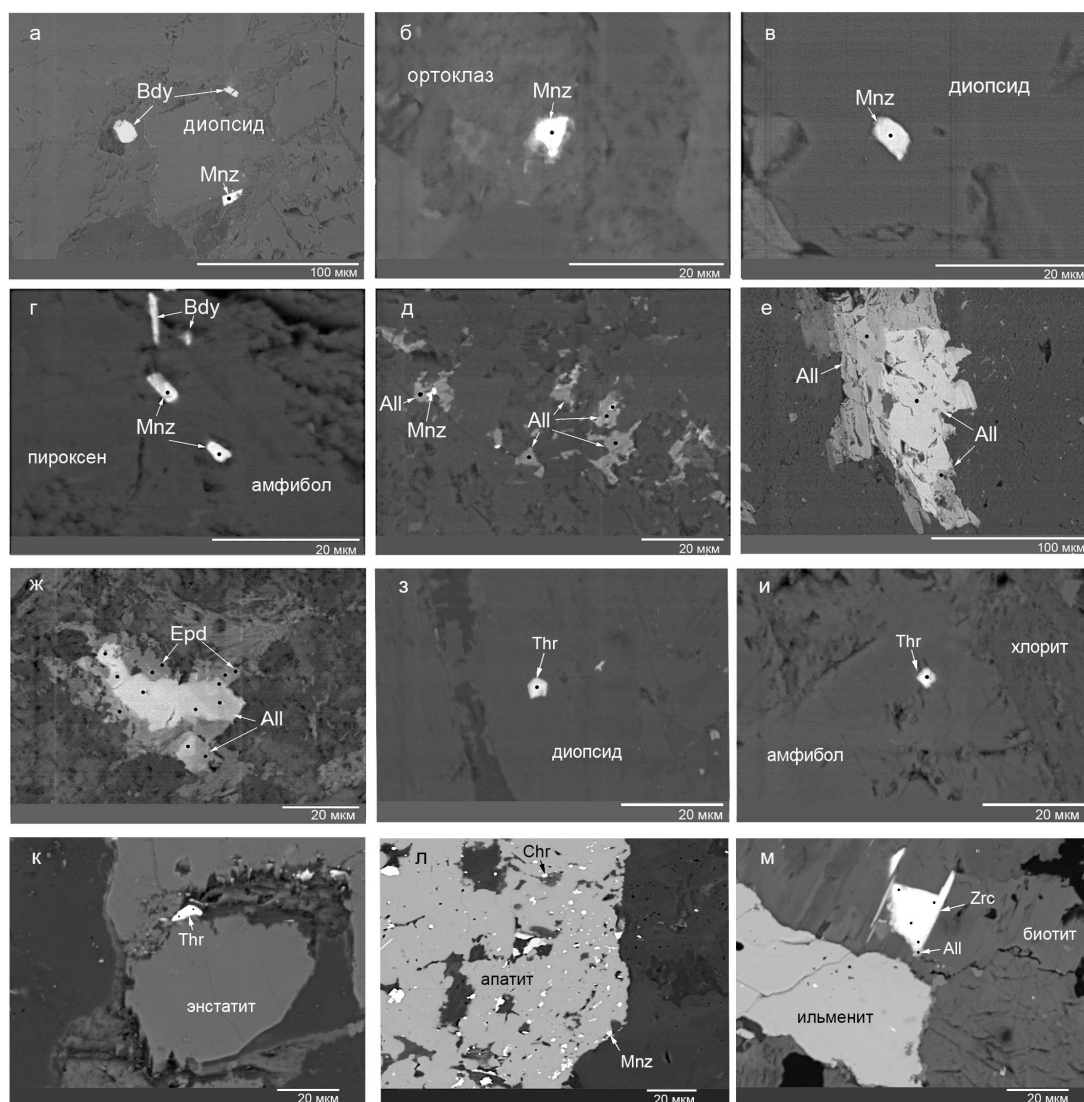


Рис. 5. Микрофотографии редкоземельных и ториевых минералов дифференцированных интрузий западного склона Южного Урала. а – ишлинский комплекс, оливиновый клинопироксенит; б, в – шуйдинский комплекс, габбро-долерит; г – мисаелгинский комплекс, габбро-долерит; д – ишлинский комплекс, оливиновый клинопироксенит; е – шуйдинский комплекс, вебстерит; ж – шуйдинский комплекс, габбро-долерит; з – мисаелгинский комплекс, габбро-долерит; и – мисаелгинский комплекс, габбро-долерит; к – шуйдинский комплекс, оливиновый вебстерит; л – ишлинский комплекс, оливиновый клинопироксенит; м – шуйдинский комплекс, габбро-долерит. Mnz – монацит; All – алланит; Thr – торит; Zrc – цирконолит; Chr – чералит; Epd – эпидот; Bdy – бадделейт; Pyr – пирит; Ilm – ильменит

Все обнаруженные монациты относятся к цериевой разновидности $\text{Ce}_2\text{O}_3 \geq \text{La}_2\text{O}_3 (\pm \text{Sm}_2\text{O}_3) + \text{Pr}_2\text{O}_3 + \text{Nd}_2\text{O}_3$, а в составе минерала из пород мисаелгинского и лысогогорского комплексов появляются значимые содержания Sm_2O_3 (табл. 1). Кроме того, в породах ишлинского и лысогогорского комплексов установлены высокоторийевые монациты (табл. 1). Ранее близкие образования были описаны в альпийских пегматитах (Grammacioli, Segalstad, 1978; Bowles et al., 1980) и в мигматитах восточной Антарктиды (Gordon, 1995).

Торит встречается практически во всех изученных породах в виде выделений различной формы с максимальными размерами отдельных индивидов до 10–15 мкм часто в ассоциации с цирконом (рис. 6). Максимальное количество РЗЭ (La + Ce + Pr + Nd) в минерале составляет 11,06–11,95 мас. % (табл. 2). Среди разновидностей минерала установлены ауэрлит, чералит и ураноторит, обнаруженные в виде мелких (3–5 мкм) выделений (рис. 5, 3–л).

Взаимоотношения между монацитом и торитом при кристаллизации расплава хорошо иллюстрируются диаграммой монацит–чералит–хаттонит (рис. 6, а), на которой видно, что в первую очередь реализуется реакция $\text{Th}^{4+} + \text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{PЗЭ}^{3+} + \text{P}^{5+}$, в то время как изоморфизм кальция (реакция $\text{Th}^{4+} + \text{Ca}^{2+} \leftrightarrow 2\text{REE}^{3+}$), выражен гораздо слабее. Кроме того, торит изоморфен с цирконом. Как видно из рисунка 6, б, распределение тория в кристаллах циркона крайне неравномерно (рис. 6) и варьирует от 0 до 5,06–6,5 мас. % (максимально до 26,3 мас. %). При этом в составе циркона установлены редкоземельные элементы (Ce – 0,58–0,67 мас. % и Nd – 0,36–0,38 мас. %), то есть, циркон в процессе магматической дифференциации также является минералом – концентратором РЗЭ.

Цирконолит-(Y) обнаружен в породах лысогогорского комплекса в виде кристаллов призматического габитуса

размером до 20 мкм (рис. 5, м). Сумма РЗЭ + Y + Th + U в минерале колеблется в узких пределах, составляя 5,18–5,4 мас. % (табл. 3). В магматических породах нормальной щелочности цирконолит-(Y) впервые был установлен Э.М. Спиридоновым с соавторами в аюдагских габброидах (Республика Крым), где он слагает призматические кристаллы длиной до 80 микрон и их срастания. Его химизм близок к описываемым здесь минералам (Спиридонов и др., 2018).

Алланит-(Ce) обнаружен во всех исследованных породах. Он встречается в виде агрегатов неправильной формы, сложенных таблитчатыми кристаллами с размерами отдельных индивидов до 50 мкм (рис. 5, д, е, ж). Как правило, по периферии таких агрегатов развивается эпидот ($\text{Al}_{2,11}\text{Fe}_{0,85}\text{Ca}_{1,71}\text{Mg}_{0,01}\text{Si}_{3,22}\text{O}_{12,00}$) (рис. 5, ж). Кроме того, алланит-(Ce) встречается в виде отдельных кристаллов (рис. 4, и), парагенетических срастаний с эпидотом ($\text{Al}_{1,83}\text{Fe}_{1,03}\text{Ca}_{1,54}\text{Mg}_{0,26}\text{Si}_{3,33}\text{O}_{12,00}$) (рис. 5, з) и в единичном случае в виде срастаний с монацитом (рис. 5, д). Все обнаруженные минералы относятся к цериевой разновидности $\text{Ce}_2\text{O}_3 \geq \text{La}_2\text{O}_3 + \text{Pr}_2\text{O}_3 + \text{Nd}_2\text{O}_3$ со значительными вариациями отдельных компонентов (мас. %: SiO_2 – 32,72–38,85; TiO_2 – 0,75–1,9; Al_2O_3 – 12,69–25,04; FeO – 6,84–15,81; MgO – 0,17–1,04; CaO – 9,42–19,31; MnO – 0,01–0,49) (табл. 4).

Эта закономерность хорошо выражена на диаграмме $\text{REE}+\text{Th}+\text{Y}-\text{Al}_{\text{общ.}}$, на которой точки составов минералов образуют вертикальный тренд (рис. 7, б). При этом в процессе кристаллизации увеличивается степень окисленности железа. Факт уменьшения суммарного содержания РЗЭ в алланите от ядра к кайме, которая часто представляет собой эпидот с низким содержанием РЗЭ, установлен давно для гранитных пород и пегматитов (Ферсман, 1931).

№ п/п	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO_2	3,71	2,87	–	10,07	4,86	5,62	9,33	–
FeO	–	–	–	–	–	–	0,68	1,26
MgO	–	–	–	–	–	–	4,13	–
P_2O_5	24,86	29,11	30,48	16,78	25,52	27,79	29,9	32,18
CaO	0,63	0,34	0,39	4,92	1,47	1,75	11,25	19,04
La_2O_3	16,4	19,45	15,29	8,79	17,22	17,37	14,82	7,91
Ce_2O_3	28,97	33,83	35,66	17,16	31,15	30,02	26,72	17,2
Sm_2O_3	–	–	–	–	0,4	0,36	0,99	1,11
Pr_2O_3	3,64	3,78	0	2,08	4,65	2,81	2,67	2,21
Nd_2O_3	5,15	6,61	10,13	4,83	5,45	5,49	9,48	8,71
ThO_2	15,69	3,09	2,95	27,04	8,36	7,98	–	–
PbO_2	–	–	4,16	–	–	–	–	–
Сумма	99,05	99,08	99,06	93,27	99,08	99,19	100,64	99,35
1. $(\text{Ce}_{0,435}\text{La}_{0,248}\text{Th}_{0,146}\text{Nd}_{0,075}\text{Pr}_{0,054}\text{Ca}_{0,028}\text{Si}_{0,014})_{1,0}(\text{P}_{0,862}\text{Si}_{0,138})_{1,0}\text{O}_{4,0}$								
2. $(\text{Ce}_{0,478}\text{La}_{0,277}\text{Nd}_{0,091}\text{Si}_{0,061}\text{Pr}_{0,053}\text{Th}_{0,027}\text{Ca}_{0,014})_{1,0}(\text{P}_{0,950}\text{Si}_{0,050})_{1,0}\text{O}_{4,0}$								
3. $(\text{Ce}_{0,520}\text{La}_{0,224}\text{Nd}_{0,144}\text{Pb}_{0,042}\text{Th}_{0,027}\text{Ca}_{0,017})_{1,0}\text{P}_{1,0}\text{O}_{4,0}$								
4. $(\text{Ce}_{0,430}\text{La}_{0,239}\text{Ca}_{0,119}\text{Nd}_{0,073}\text{Th}_{0,072}\text{Pr}_{0,064}\text{Sm}_{0,005})_{1,0}(\text{P}_{0,814}\text{Si}_{0,183})_{1,0}\text{O}_{4,0}$								
5. $(\text{Ce}_{0,412}\text{La}_{0,240}\text{Si}_{0,093}\text{Nd}_{0,074}\text{Ca}_{0,070}\text{Th}_{0,068}\text{Pr}_{0,038}\text{Sm}_{0,005})_{1,0}(\text{P}_{0,882}\text{Si}_{0,118})_{1,0}\text{O}_{4,0}$								
6. $(\text{Ce}_{0,31}\text{La}_{0,17}\text{Nd}_{0,11}\text{Ca}_{0,38}\text{Pr}_{0,03})_{1,0}\text{Mg}_{0,19}\text{Fe}_{0,02}\text{P}_{0,79}\text{O}_{4,0}$								
7. $(\text{Ce}_{0,23}\text{La}_{0,12}\text{Nd}_{0,08}\text{Th}_{0,37}\text{Ca}_{0,09}\text{Fe}_{0,07})_{0,96}(\text{Si}_{0,40}\text{P}_{0,55})_{0,95}\text{O}_{4,00}$								
8. $(\text{Ca}_{0,57}\text{Ce}_{0,17}\text{Nd}_{0,09}\text{La}_{0,08}\text{Fe}_{0,03}\text{Pr}_{0,02}\text{Sm}_{0,01})_1(\text{P}_{0,76}\text{Si}_{0,27})_{1,0}\text{O}_4$								

Табл. 1. Химический состав монацита-(Ce) из дифференцированных интрузий западного склона Южного Урала (мас. %). 1 – ишлинский комплекс, 2–4 – шуйдинский комплекс, 5, 6 – мисаелгинский комплекс, 7, 8 – лысогогорский комплекс. В составе №4 присутствует V_2O_5 в количестве 1,6 мас. %. Здесь и далее прочерк – содержание элемента ниже предела обнаружения

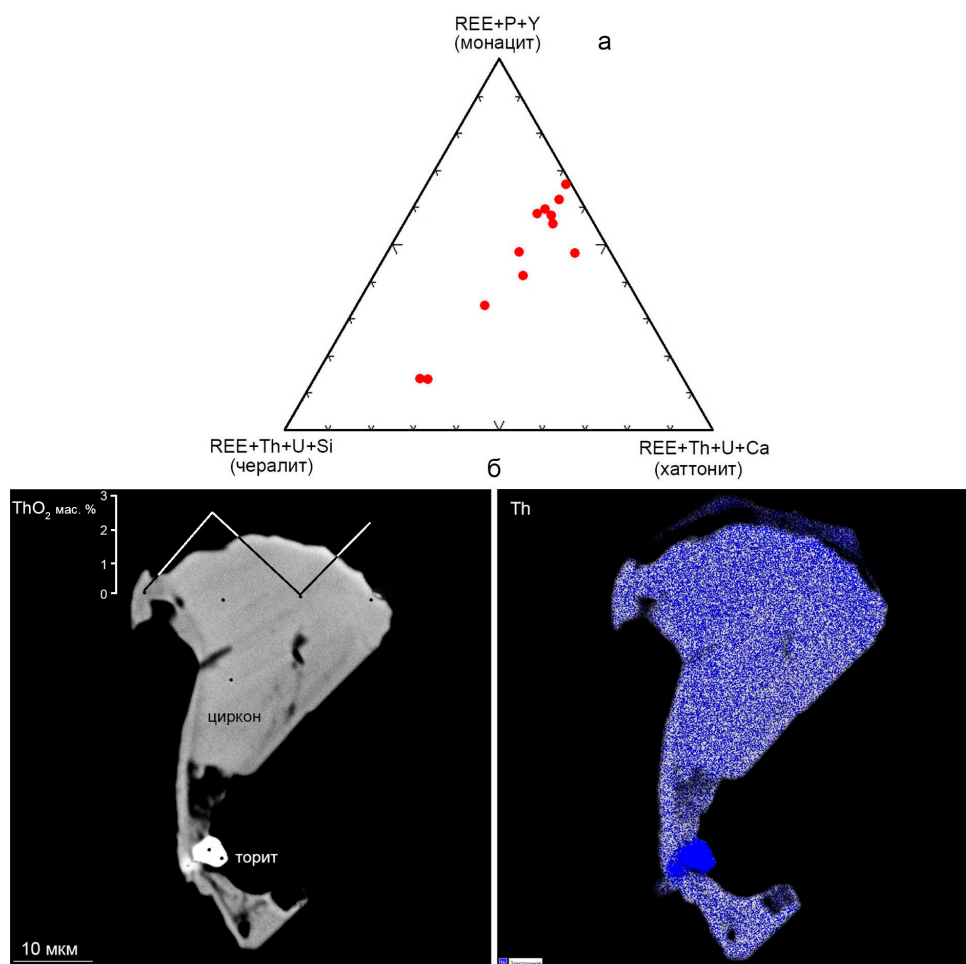


Рис. 6. Диаграмма монацит-чералит-хаттонит (а), (ф.к.) и микрофотографии ассоциации циркон-торит (б) для минералов из магматических пород западного склона Южного Урала. Пояснения в тексте

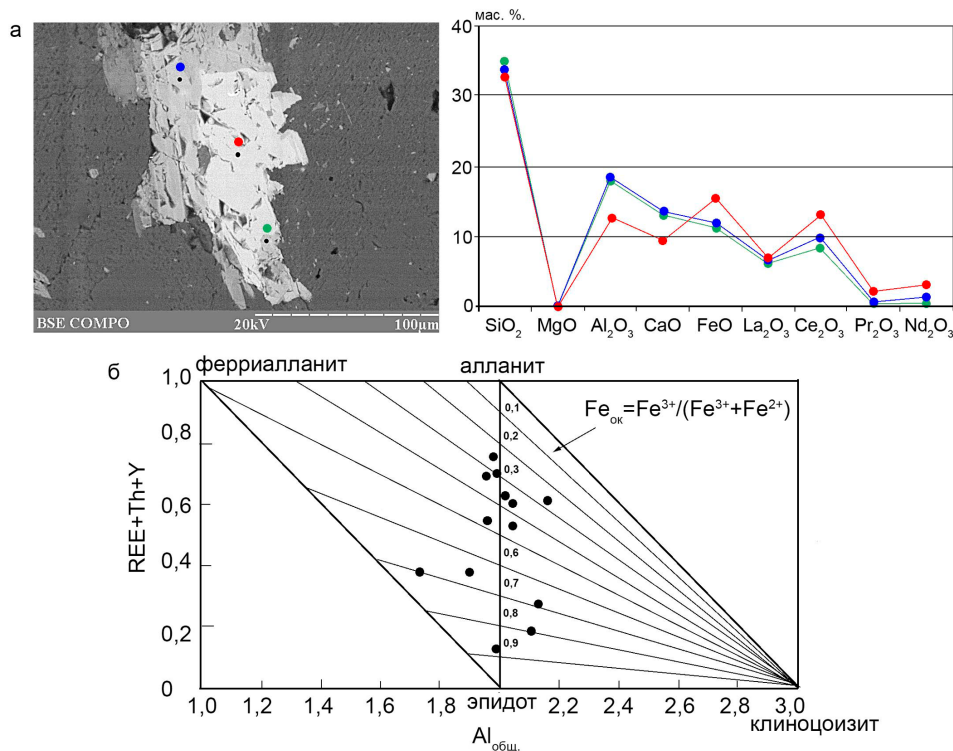
№ п/п	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	3,71	2,87	—	10,07	4,86	5,62	9,33	—
FeO	—	—	—	—	—	—	0,68	1,26
MgO	—	—	—	—	—	—	4,13	—
P ₂ O ₅	24,86	29,11	30,48	16,78	25,52	27,79	29,9	32,18
CaO	0,63	0,34	0,39	4,92	1,47	1,75	11,25	19,04
La ₂ O ₃	16,4	19,45	15,29	8,79	17,22	17,37	14,82	7,91
Ce ₂ O ₃	28,97	33,83	35,66	17,16	31,15	30,02	26,72	17,2
Sm ₂ O ₃	—	—	—	—	0,4	0,36	0,99	1,11
Pr ₂ O ₃	3,64	3,78	0	2,08	4,65	2,81	2,67	2,21
Nd ₂ O ₃	5,15	6,61	10,13	4,83	5,45	5,49	9,48	8,71
ThO ₂	15,69	3,09	2,95	27,04	8,36	7,98	—	—
PbO ₂	—	—	4,16	—	—	—	—	—
Сумма	99,05	99,08	99,06	93,27	99,08	99,19	100,64	99,35
1. (Ce _{0,435} La _{0,248} Th _{0,146} Nd _{0,075} Pr _{0,054} Ca _{0,028} Si _{0,014}) _{1,0} (P _{0,862} Si _{0,138}) _{1,0} O _{4,0}								
2. (Ce _{0,478} La _{0,277} Nd _{0,091} Si _{0,061} Pr _{0,053} Th _{0,027} Ca _{0,014}) _{1,0} (P _{0,950} Si _{0,050}) _{1,0} O _{4,0}								
3. (Ce _{0,520} La _{0,224} Nd _{0,144} Pb _{0,042} Th _{0,027} Ca _{0,017}) _{1,0} P _{1,0} O _{4,0}								
4. (Ce _{0,430} La _{0,239} Ca _{0,119} Nd _{0,073} Th _{0,072} Pr _{0,064} Sm _{0,005}) _{1,0} (P _{0,814} Si _{0,183}) _{1,0} O _{4,0}								
5. (Ce _{0,412} La _{0,240} Si _{0,093} Nd _{0,074} Ca _{0,070} Th _{0,068} Pr _{0,038} Sm _{0,005}) _{1,0} (P _{0,882} Si _{0,118}) _{1,0} O _{4,0}								
6. (Ce _{0,31} La _{0,17} Nd _{0,11} Ca _{0,38} Pr _{0,03}) _{1,0} Mg _{0,19} Fe _{0,02} P _{0,79} O _{4,0}								
7. (Ce _{0,23} La _{0,12} Nd _{0,08} Th _{0,37} Ca _{0,09} Fe _{0,07}) _{0,96} (Si _{0,40} P _{0,55}) _{0,95} O _{4,00}								
8. (Ca _{0,57} Ce _{0,17} Nd _{0,09} La _{0,08} Fe _{0,03} Pr _{0,02} Sm _{0,01}) ₁ (P _{0,76} Si _{0,27}) _{1,0} O ₄								

Табл. 2. Химический состав U-Th минералов из дифференцированных интрузий западного склона Южного Урала (мас. %). 1–5 – лысогорский комплекс (1, 2 – торит, 3 – чералит, 4 – ураноторит, 5 – ауэрлит), 6 – ауэрлит, ишлинский комплекс, 7 – торит, шуйдинский комплекс, 8, 9 – торит, мисаелгинский комплекс. В №4 присутствует Cr₂O₃ в количестве 1,56 мас. % и Al₂O₃ в количестве 0,49 мас. %, в №5 – Sm₂O₃ в количестве 0,74 мас. %, №7 V₂O₅ в количестве 6,97 мас. %. №8, 9 – ZrO в количестве 5,26–0,67, соответственно

№ п/п	1	2	3	4	5
MgO	—	—	—	1,46	—
Al ₂ O ₃	—	—	—	0,45	0,76
SiO ₂	—	—	0,35	—	2,18
CaO	3,91	4,7	3,87	6,39	5,82
TiO ₂	32,73	32,31	31,42	31,98	32,37
FeO	9,01	9,64	8,89	9,15	11,46
Y ₂ O ₃	4,76	4,37	4,67	2,56	2,52
ZrO ₂	33,33	33,65	32,56	33,43	33,82
Nb ₂ O ₅	—	—	1,68	—	—
La ₂ O ₃	—	—	1,28	—	—
Ce ₂ O ₃	4,68	5,2	5,7	1,25	1,18
Nd ₂ O ₃	4,95	4,46	5,02	1,26	1,09
Sm ₂ O ₃	—	—	0,74	—	—
ThO ₂	2,08	3,05	2,37	6,02	5,8
U ₂ O ₅	0,98	—	1,01	2,84	2,58
Сумма	96,43	97,38	99,56	96,79	99,58

1. (Ca_{0,28} Y_{0,17} Nd_{0,12} Ce_{0,12} Th_{0,03} U_{0,01})_{0,73} Zr_{1,10} Ti_{1,66} Fe_{0,51} O_{7,00}
2. (Ca_{0,33} Y_{0,15} Nd_{0,11} Th_{0,05} Ce_{0,13})_{0,77} Zr_{1,09} Ti_{1,61} Fe_{0,53} O_{7,00}
3. (Ca_{0,28} Y_{0,17} Ce_{0,14} Nd_{0,12} Th_{0,04} La_{0,03} Sm_{0,02} U_{0,01} Nb_{0,05} Si_{0,02})_{0,88} Zr_{1,06} Ti_{1,58} Fe_{0,49} O_{7,00}
4. (Ca_{0,44} Y_{0,09} Ce_{0,03} Th_{0,09} U_{0,04} Mg_{0,14} Al_{0,03} Nb_{0,04})_{0,90} Zr_{1,05} Ti_{1,55} Fe_{0,49} O_{7,00}
5. (Ca_{0,39} Y_{0,08} Th_{0,08} U_{0,03} Ce_{0,03} Si_{0,14} Al_{0,06} Nb_{0,03})_{0,84} Zr_{1,03} Ti_{1,53} Fe_{0,60} O_{7,00}

Табл. 3. Химический состав цирконолита-(Y) из дифференцированных интрузий западного склона Южного Урала (мас. %)

Рис. 7. Распределение окислов в алланите (а) и диаграмма REE+Th+Y-Al_{общ} (б), (ф.к.) для минералов шуйдинского комплекса. б – по (Petrik et al, 1995)

Кроме того, И. Петриком с соавторами и Ф. Оберли с коллегами также для кислых пород было показано, что уменьшение РЗЭ от ядра к кайме в алланите сопровождается увеличением $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{общ}}$ (Petrik et al., 1995; Oberli et al., 2004), что объяснялось повышенным содержанием кремнезема РЗЭ, Th и Ti (Gromet, Silver 1983; Sawka et al., 1984) в расплаве. В нашем случае увеличение количества кремнезема обусловлено процессом внутрикамерной дифференциации.

Исследование изображений алланита с помощью BSE (Backscattered Electrons), проведенное И. Петриком с соавторами, показало, что минералы имеют сложное внутреннее строение, состоящее из мозаики доменов переменной яркости. Яркие пятна интерпретируются как остатки первичного алланита, в отличие от более поздних тёмно-серых доменов, которые сформировались позже (Petrik et al., 1995). В нашем случае мы наблюдаем аналогичную картину (рис. 7, а).

№ п/п	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	MnO	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Сумма
1	35,64	—	23,73	8,02	1,04	15,60	—	2,33	5,28	0,79	2,04	—	94,47
2	36,08	—	25,04	6,93	0,41	16,44	—	2,04	5,20	0,44	1,89	—	94,47
3	36,24	—	25,01	6,84	0,68	15,32	0,06	2,22	5,60	1,18	2,16	—	95,31
4	33,53	—	20,79	9,84	1,03	11,39	—	4,87	10,62	1,29	3,21	—	96,57
5	36,22	—	24,83	7,53	0,62	16,54	0,01	2,29	5,21	0,75	2,01	—	96,01
6	33,74	—	18,60	11,88	0,17	13,48	—	6,50	9,83	0,77	1,47	—	96,44
7	32,72	1,90	12,69	15,53	0,03	9,42	—	6,41	13,23	2,29	3,18	—	97,40
8	35,10	1,90	18,24	11,38	0,25	13,36	—	6,53	8,71	0,46	0,62	—	96,55
9	35,38	—	16,49	15,72	0,25	16,72	—	2,38	7,09	1,07	1,16	—	96,26
10	33,48	—	17,78	12,00	0,17	11,35	0,26	4,72	11,11	1,19	3,05	—	95,11
11	32,52	—	17,44	12,87	0,38	10,08	0,49	5,81	11,1	1,61	2,96	—	95,26
12	33,44	0,75	18,48	12,1	—	12,33	0,07	3,86	8,90	1,92	2,87	—	94,72
13	33,54	—	17,68	12,89	0,01	11,91	0,17	5,36	9,86	2,25	2,72	—	96,39
14	33,80	—	19,03	12,54	0,25	13,79	0,31	4,32	8,00	1,02	2,46	—	95,52
15	36,78	—	17,35	12,07	0,12	13,87	0,10	3,18	6,20	0,34	1,26	—	91,27
16	36,82	—	20,95	12,40	—	18,55	—	1,29	2,94	0,52	1,08	—	94,55
17	36,64	—	20,98	11,85	—	17,49	—	1,75	4,76	1,01	1,07	—	95,55
18	33,48	—	19,76	10,86	0,21	12,76	—	4,58	9,23	1,66	2,55	—	95,09
19	36,81	—	19,54	12,9	0,22	19,31	—	0,62	2,07	0,59	0,66	—	92,72
20	38,85	—	21,31	11,41	0,18	18,39	—	2,80	4,09	—	0,67	—	97,70
21	31,38	1,22	13,94	15,81	0,87	10,30	—	8,66	13,22	1,52	1,82	—	98,74
22	33,48	6,61	16,02	17,45	2,21	11,73	0,59	—	4,72	0,96	3,81	0,83	98,41
23	37,1	—	19,94	12,01	—	13,99	—	2,92	6,92	0,73	3,53	0,56	97,7
1.	(Ce _{0,167} Mg _{0,134} Ca _{1,447} La _{0,074} Nd _{0,063} Pr _{0,025}) _{1,911} (Al _{2,422} Fe _{0,581}) _{3,003} Si _{3,086} O _{12,0} (OH)												
2.	(Ce _{0,164} Ca _{1,514} La _{0,065} Nd _{0,058} Mg _{0,053} Pr _{0,014}) _{1,866} (Al _{2,536} Fe _{0,498}) _{3,034} Si _{3,100} O _{12,0} (OH)												
3.	(Ce _{0,176} Ca _{1,412} Mg _{0,087} La _{0,070} Nd _{0,066} Pr _{0,037} Mn _{0,004}) _{1,854} (Al _{2,536} Fe _{0,492}) _{3,028} Si _{3,118} O _{12,0} (OH)												
4.	(Ce _{0,356} La _{0,165} Ca _{1,118} Nd _{0,105} Mg _{0,141} Pr _{0,043}) _{1,928} (Al _{2,245} Fe _{0,754}) _{3,000} Si _{3,072} O _{12,0} (OH)												
5.	(Ce _{0,162} Ca _{1,505} Mg _{0,079} La _{0,072} Nd _{0,061} Pr _{0,023} Mn _{0,001}) _{1,903} (Al _{2,486} Fe _{0,535}) _{3,021} Si _{3,077} O _{12,0} (OH)												
6.	(Ce _{0,331} Ca _{1,327} La _{0,220} Nd _{0,048} Pr _{0,026} Mg _{0,023}) _{1,975} (Al _{2,014} Fe _{0,913}) _{2,926} Si _{3,099} O _{12,0} (OH)												
7.	(Ce _{0,476} Ca _{0,992} La _{0,232} Nd _{0,112} Pr _{0,082} Mg _{0,004}) _{1,898} (Al _{1,470} Fe _{1,276} Ti _{0,140}) _{2,887} Si _{3,215} O _{12,0} (OH)												
8.	(Ce _{0,289} La _{0,218} Ca _{1,298} Nd _{0,020} Pr _{0,015} Mg _{0,034}) _{1,875} (Al _{1,950} Fe _{0,863} Ti _{0,130}) _{2,942} Si _{3,183} O _{12,0} (OH)												
9.	(Ce _{0,229} Ca _{1,583} La _{0,078} Nd _{0,037} Pr _{0,034} Mg _{0,033}) _{1,994} (Al _{1,718} Fe _{1,162}) _{2,879} Si _{3,126} O _{12,0} (OH)												
10.	(Ce _{0,385} Ca _{1,152} La _{0,165} Nd _{0,103} Pr _{0,041} Mg _{0,024} Mn _{0,021}) _{1,892} (Al _{1,985} Fe _{0,951}) _{2,936} Si _{3,172} O _{12,0} (OH)												
11.	(Ce _{0,390} La _{0,205} Ca _{1,035} Nd _{0,101} Pr _{0,056} Mg _{0,054} Mn _{0,040}) _{1,882} (Al _{1,970} Fe _{1,032}) _{3,002} Si _{3,117} O _{12,0} (OH)												
12.	(Ce _{0,305} La _{0,133} Ca _{1,235} Nd _{0,096} Pr _{0,065} Ti _{0,053} Mn _{0,006}) _{1,892} (Al _{2,036} Fe _{0,946}) _{2,982} Si _{3,126} O _{12,0} (OH)												
13.	(Ce _{0,338} La _{0,185} Ca _{1,195} Nd _{0,091} Pr _{0,077} Mn _{0,013} Mg _{0,001}) _{1,900} (Al _{1,951} Fe _{1,009}) _{2,960} Si _{3,140} O _{12,0} (OH)												
14.	(Ce _{0,267} La _{0,145} Ca _{1,345} Nd _{0,080} Pr _{0,034} Mg _{0,034} Mn _{0,024}) _{1,928} (Al _{2,041} Fe _{0,955}) _{2,996} Si _{3,076} O _{12,0} (OH)												
15.	(Ce _{0,210} La _{0,109} Ca _{1,375} Nd _{0,042} Mg _{0,017} Pr _{0,011} Mn _{0,008}) _{1,771} (Al _{1,892} Fe _{0,934}) _{2,826} Si _{3,403} O _{12,0} (OH)												
16.	(Ca _{1,694} Ce _{0,092} La _{0,041} Nd _{0,033} Pr _{0,016}) _{1,875} (Al _{2,104} Fe _{0,884}) _{2,988} Si _{3,137} O _{12,0} (OH)												
17.	(Ce _{0,150} Ca _{1,609} La _{0,055} Pr _{0,032} Nd _{0,033}) _{1,879} (Al _{2,124} Fe _{0,851}) _{2,975} Si _{3,146} O _{12,0} (OH)												
18.	(Ce _{0,313} Ca _{1,266} La _{0,156} Nd _{0,084} Pr _{0,056} Mg _{0,029}) _{1,904} (Al _{2,156} Fe _{0,841}) _{2,997} Si _{3,099} O _{12,0} (OH)												
19.	(Ca _{1,778} Ce _{0,065} La _{0,020} Nd _{0,020} Pr _{0,018} Mg _{0,028}) _{1,930} (Al _{1,979} Fe _{0,927}) _{2,907} Si _{3,163} O _{12,0} (OH)												
20.	(Ce _{0,124} Ca _{1,638} La _{0,086} Nd _{0,020} Mg _{0,022}) _{1,890} (Al _{2,088} Fe _{0,793}) _{2,881} Si _{3,229} O _{12,0} (OH)												
21.	(Ce _{0,464} La _{0,306} Ca _{1,057} Mg _{0,124} Nd _{0,062} Pr _{0,053}) _{2,066} (Al _{1,574} Fe _{1,266} Ti _{0,088}) _{2,928} Si _{3,006} O _{12,0} (OH)												
22.	(Ca _{1,067} Ce _{0,147} Nd _{0,115} Pr _{0,030} Sm _{0,024}) _{1,383} Ti _{0,462} Mg _{0,280} Mn _{0,191} (Al _{1,603} Fe _{1,239}) _{2,841} (Si _{2,842} O _{4,00}) _{3,00} (OH)												
23.	(Ca _{1,067} Ce _{0,147} Nd _{0,115} Pr _{0,030} Sm _{0,024}) _{1,38} Ti _{0,42} Zr _{0,04} Mg _{0,28} Mn _{0,04} K _{0,15} (Al _{1,603} Fe _{1,239}) _{2,84} Si _{2,84} O _{12,00} (OH)												

Табл. 4. Химический состав минералов РЗЭ-содержащий эпидот–алланит-(Ce) из дифференцированных интрузий западного склона Южного Урала (мас. %). 1–5 – иштинский комплекс; 6–19 – шуйдинский комплекс; 20, 21 – мисаелгинский комплекс; 22, 23 – лысогогорский комплекс

В ярких агрегатах кристаллов содержится меньше SiO₂, MgO, Al₂O₃, CaO, больше FeO, Ce₂O₃, Pr₂O₃, Nd₂O₃, при близких содержаниях La₂O₃ и TiO₂ (табл. 4). То есть, для агрегатов алланита характерна первично магматическая зональность, которая выражается в наличие ряда разновидностей алланит – РЗЭ-содержащий эпидот – эпидот.

Обсуждение результатов

Приведенный выше материал свидетельствует, что редкоземельное минералообразование в породах основного/ультраосновного состава подчиняется общим закономерностям и обусловлено, в нашем случае, процессами внутрикамерной дифференциации расплава. В связи с этим, представляется интересным провести

сравнительный анализ охарактеризованных выше минералов с метаморфогенными аналогами, описанными нами ранее в различных структурно-вещественных комплексах Башкирского мегантиклинория (Ковалев и др., 2020) для возможной оценки влияния среды минералообразования на состав формирующихся минералов. Проведенный анализ показал, что магматический монацит-(Ce) в значительной степени отличается от метаморфогенного конфигурацией графиков нормализованных содержаний редкоземельных элементов (рис. 8, а, б). Еще большее различие фиксируется на диаграмме $La_n/Ce_n - La_n/Nd_n$ (рис. 8, в), где фигуративные точки магматических и метаморфогенных монацитов образуют различные поля. Для алланита различия между магматическими и метаморфогенными минералами не так четко выражены на диаграммах (рис. 8, г, д, е), хотя средние нормализованные отношения (La_n/Ce_n – для магматических алланитов – 1,28, для метаморфогенных – 1,09; La_n/Nd_n – для магматических алланитов – 4,6, для метаморфогенных – 2,32) различаются в значительной степени.

Принципиальные различия между магматическим и метаморфогенным алланитом видны на диаграмме Al-Fe-Ca (рис. 9), где соотношения главных компонентов в магматических и метаморфогенных минералах различаются в значительной степени, что, вероятнее всего, обусловлено гетеровалентным изоморфизмом по схеме $Ca^{2+}Al^{3+} \leftrightarrow REE^{3+}Fe^{2+}(Mg^{2+})$, но для каждой из рассматриваемых групп минералов этот изоморфизм проявляется

по-разному. В частности, в метаморфогенных алланитах содержится больше Al^{3+} и меньше Fe^{2+} . Кроме того, для них характерен меньший разброс в содержаниях Ca^{2+} . При этом содержания главных компонентов в эпидотах из обеих групп практически идентичны.

Процессы магматогенного редкоземельного минералообразования в породах основного/ультраосновного состава рассматриваются нами в рамках общей модели дифференциации расплава в промежуточной камере. Как известно (Жариков, 2005), распределение лантаноидов в процессе кристаллизационной дифференциации расплава контролируется величиной коэффициента распределения (D^{SL}) в системе минерал–расплав. Кристаллизация всех основных породообразующих минералов описываемых интрузий (оливин, орто- и клинопироксен, плагиоклаз) приводит к обогащению остаточного расплава РЗЭ, что четко фиксируется в распределении их средних сумм по разрезам тел (шуйдинский комплекс: пироксениты – 16,5 г/т, габброиды – 106,3 г/т; мисаелгинский комплекс: пироксениты – 72,1 г/т, габбро – 56,8 г/т, плагиограниты – 401,7). При этом обогащение редкоземельными элементами возможно не только в объеме всей камеры, но и в локальных объемах, где формируются градиенты концентраций, что при снижении температуры приводит к кристаллизации минералов РЗЭ. Рассчитанные по методике (Montel, 1993) температуры образования монацитов составляют: ишлинский комплекс – 958°C, мисаелгинский комплекс – 947–952°C. Близость температур

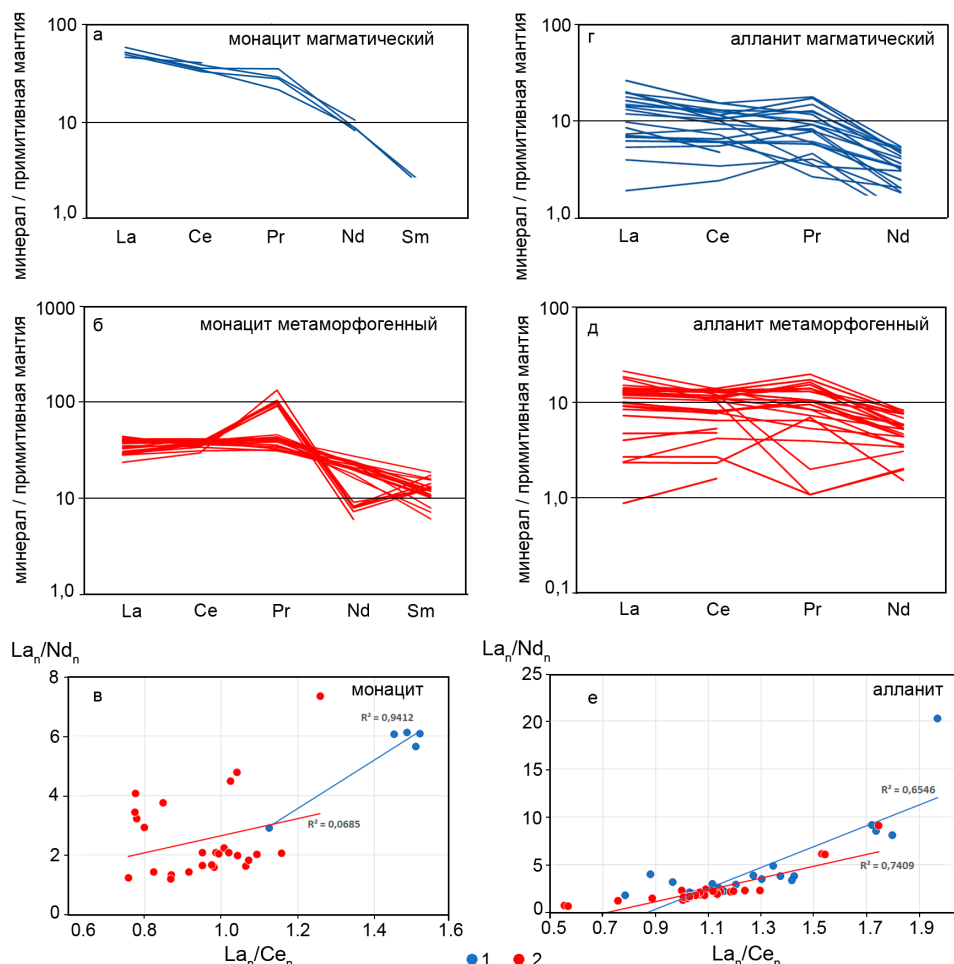


Рис. 8. Диаграммы нормализованных содержаний РЗЭ в магматических (1) и метаморфогенных (2) монацитах и алланитах Башкирского мегантиклинория. Пояснения в тексте

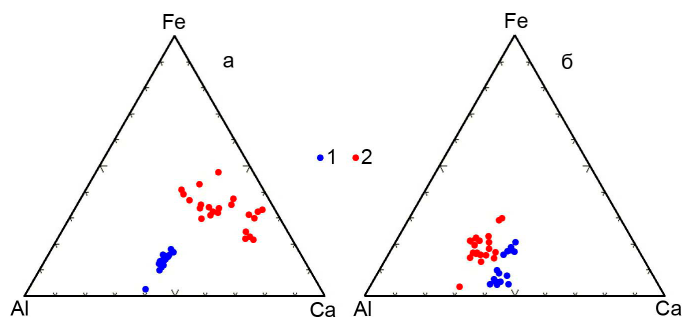


Рис. 9. Диаграммы Al–Fe–Ca (ф.к.) для алланита и эпидота из магматических (а) и метаморфогенных (б) пород. 1 – эпидот; 2 – алланит

кристаллизации минералов из различных комплексов свидетельствует о тождественности условий формирования монацита.

Многочисленные исследования алланита из гранитоидов и метаморфических пород (Boswell et al., 2003; Gieré, Sorensen, 2004; Spurgin et al., 2009 и др.) позволили установить, что большое значение при его формировании играют содержания кальция и алюминия, элементов, количество которых, также как и РЗЭ, возрастает в процессе дифференциации расплава (Ковалев, Ковалев, 2021). В мисаелгинском комплексе максимальное количество кальция и алюминия в остаточном расплаве фиксируется при температуре 950–1045°C (Boswell et al., 2003; Ковалев, Ковалев, 2021), когда начинает кристаллизоваться амфибол-плагиоклазовая ассоциация. По данным И. Броска с соавторами, температура кристаллизации алланита составляет 790–850°C (Broska et al., 2000). То есть, основной этап формирования монацита и алланита при эволюции расплава в промежуточной камере реализуется на поздних стадиях становления дифференцированных магматических тел.

Таким образом, приведенный выше материал свидетельствует, что редкоземельное минералообразование в породах основного/ультраосновного состава обусловлено дифференциацией расплава в магматической камере. Близкие температуры образования минералов из различных комплексов свидетельствуют о тождественности процессов формирования монацита-(Ce) и алланита-(Ce).

Сравнительный анализ магматических минералов РЗЭ и метаморфогенных аналогов выявил их различие, обусловленное, по нашему мнению, химизмом среды минералообразования.

Выводы

Подводя итог проведенному исследованию, можно констатировать следующее:

1. В породах основного/ультраосновного состава впервые выявлены U–Th–РЗЭ-минералы, представленные монацитом-(Ce) алланитом-(Ce), торитом (ауэрлит, чералит) и РЗЭ-содержащие минералы – цирконолит-(Y) и эпидот.

2. Процессы редкоземельного минералообразования в породах основного/ультраосновного состава обусловлены дифференциацией расплава в магматической камере. Близкие температуры образования минералов из различных пространственно разобщенных комплексов

(ишлинский комплекс – 958°C, шуйдинский комплекс – 950–954°C, мисаелгинский комплекс – 947–952°C) свидетельствуют о тождественности условий формирования монацита-(Ce) и алланита-(Ce).

3. Детальный анализ химического состава Th–РЗЭ-минералов показал, что магматический монацит-(Ce) и алланит-(Ce) в значительной степени отличаются от метаморфогенных аналогов, описанных ранее в различных структурно-вещественных комплексах региона. Их различие, по нашему мнению, во многом обусловлено химизмом среды минералообразования.

Финансирование

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

Литература

- Алексеев А.А., Алексеева Г.В., Ковалев С.Г. (2000). Расслоенные интрузии западного склона Урала. Уфа: Гилем, 188 с.
- Алексеев А.А., Алексеева Г.В., Ковалев С.Г. (2003). Дифференцированные интрузии западного склона Урала. Уфа: Гилем, 171 с.
- Григорьев Н.А. (2009). Распределение химических элементов в верхней части континентальной коры. Екатеринбург: УрО РАН, 383 с.
- Жариков В. А. (2005). Основы физической геохимии. М: МГУ, 654 с.
- Ковалев С.Г., Ковалев С.С. (2021). К вопросу о дифференциации расплава в промежуточной камере (на примере дифференцированных интрузивов западного склона Южного Урала). *Георесурсы*, 23(4), с. 70–75. <https://doi.org/10.18599/grs.2021.4.10>
- Ковалев С.Г., Маслов А.В., Ковалев С.С. (2020). Минералогическо-геохимические аспекты поведения редкоземельных элементов при метаморфизме (на примере верхнедевонских структурно-вещественных комплексов Башкирского мегантиклинория, Южный Урал). *Георесурсы*, 22(2), с. 56–66. <https://doi.org/10.18599/grs.2020.2.56-66>
- Кулешевич Л.В., Дмитриева А.В. (2012). Минералы и источники редкоземельных элементов в Карелии. Ученые записки Петрозаводского государственного университета. *Науки о Земле*, 4, с. 62–66. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17774393>
- Носова А.А., Сазонова Л.В., Каргин А.В., Ларионова Ю.О., Горожанин В.М., Ковалев С.Г. (2012). Мезопротерозойская внутриплитная магматическая провинция Западного Урала: основные петрогенетические типы пород и их происхождение. *Петрология*, 20(4), с. 392–428. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17745959>
- Савко К.А., Кориш Е.Х., Пилюгин С.М., Полякова Т.Н. (2010). Фазовые равновесия редкоземельных минералов при метаморфизме углеродистых сланцев Тим-Ястребовской структуры, Воронежский кристаллический массив. *Петрология*, 18(4), с. 402–433. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=15142589>
- Сазонова Л.В., Носова А.А., Ларионова Ю.О., Каргин А.В., Ковалев С.Г. (2011). Мезопротерозойские пикриты восточной окраины Восточно-Европейской платформы и Башкирского мегантиклинория: петрогенезис и особенности составов оливина и клинопироксена. *Литосфера*, 3, с. 64–83. https://www.lithosphere.ru/jour/article/view/840/839?locale=ru_RU
- Спиридонов Э.М., Филимонов С.В., Семиколенных Е.С., Коротаева Н.Н., Кривичкая Н.Н. (2018). Цирконолит, бадделит и торит островодужных кварцевых габбро-долеритов интрузива Аю-Даг (Горный Крым). *Вестник Московского университета. Серия 4. Геология*, 5, с. 70–78. <https://doi.org/10.33623/0579-9406-2018-5-70-78>
- Ферсман А.Е. (1931). Пегматиты их научное значение и практическое значение. Т. 1. Гранитные пегматиты. Ленинград: Издательство Академии наук СССР, 648 с.
- Anenburg M., Katzir Y., Rhede D., Jöns N., Bach W. (2015). Rare earth element evolution and migration in plagiogranites: a record preserved in epidote and allanite of the Troodos ophiolite. *Contrib Mineral Petrol*, 169(25). <https://doi.org/10.1007/s00410-015-1114-y>
- Boswell A., Wing J.M., Ferry T., Harrison M. (2003). Prograde destruction and formation of monazite and allanite during contact and regional metamorphism of pelites: petrology and geochronology. *Contrib Mineral Petrol*, 145, pp. 228–250. <https://doi.org/10.1007/s00410-003-0446-1>
- Bowles J.F.W., Jobbins E.A. and Young B.R. (1980) A re-examination of cheralite. *Mineral. Mag.*, 43, pp. 885–897. https://rruff.info/doclib/mm/vol43/MM43_885.pdf

- Broska I., Petrik I., Williams C.T. (2000) Coexisting monazite and allanite in peraluminous granitoids of the Tribec Mountains, Western Carpathians. *Am. Mineral.* 85(1), pp. 22–32. <https://doi.org/10.2138/am-2000-0104>
- Gibson D.H., Carr S.D., Brown R.L., Hamilton M.A. (2004). 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.* 211, pp. 237–260. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMGEO.2004.06.028>
- Gieré R., Sorensen S.S. (2004). Allanite and Other REE-Rich Epidote-Group Minerals. *Geochemistry*, 56(1), pp. 431–493. <http://dx.doi.org/10.2138/gsrmg.56.1.431>
- Gordon R. W. (1995). High-thorium monazite-(Ce) formed during disequilibrium melting of metapelites under granulite-facies conditions. *Mineralogical Magazine*, December, 59(397), pp. 735–743. <https://doi.org/10.1180/minmag.1995.059.397.14>
- Gramaccioli C.M. and Segalstad T.M. (1978). A uranium and thorium-rich monazite from a south Alpine pegmatite at Piona, Italy. *Geology Amer. Mineral.*, 63, pp. 757–761. https://ruff.info/doclib/am/vol63/AM63_757.pdf
- Gromet L.P., Silver L.T. (1983). Rare earth element distributions among minerals in a grandiorite and their petrogenetic implications. *Geochim Cosmochim Acta*, 47(5), pp. 925–939. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(83\)90015-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(83)90015-8)
- McDonough W.F., Sun S.S. (1995). Composition of the Earth. *Chem. Geol.* 120(3–4), pp. 223–253. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(95\)00140-4](https://doi.org/10.1016/0009-2541(95)00140-4)
- Montel J.M. (1993). A model for monazite/melt equilibrium and application to the generation of granitic magmas. *Chem. Geol.*, 110, pp. 127–146. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(93\)90250-M](https://doi.org/10.1016/0009-2541(93)90250-M)
- Oberli F., Meier M., Berger A., Rosenberg C., Gieré R. (2004). U-Th-Pb and $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ disequilibrium isotope systematics: precise accessory mineral chronology and melt evolution tracing in the Alpine Bergell intrusion. *Geochim Cosmochim Acta*, 68(11), pp. 2543–2560. <https://doi.org/10.1016/J.GCA.2003.10.017>
- Petrik I., Broska I., Lipka J., Siman P. (1995). Granitoid allanite-(Ce) substitution relations, redox conditions and REE distributions (on an

example of I-type granitoids, Western Carpathians, Slovakia). *Geol Carpath*, 46(2), pp. 79–94. <http://www.geologicacarthica.com/browse-journal/archive-1950-1996/46-2/>

Sawka W.N., Chappell B.W., Norrish K. (1984). Light-rare-earth-element zoning in sphene and allanite during granitoid fractionation. *Geology*, 12, pp. 131–134. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1984\)12<131:LZISAA>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1984)12<131:LZISAA>2.0.CO;2)

Spurgin S., Selbekk R. & Lundmark M. (2009). Mineralogy and geological setting of allanite-(Ce)-pegmatites in western Hurrungane, Jotun Nappe Complex, Norway: an EMP and ID-TIMS study. *Norwegian Journal of Geology*, 89, pp. 341–356.

Tomkins H.S., Pattison D.R.M. (2007). Accessory phase petrogenesis in relation to major phase assemblages in pelites from the Nelson contact aureole, southern British Columbia. *J. Metam. Geol.*, 25(4), pp. 401–421. <https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.2007.00702.x>

Wing B.A., Ferry J.M., Harrison T.M. (2003). Prograde destruction and formation of monazite and allanite during contact and regional metamorphism of pelites: petrology and geochronology. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 145, pp. 228–250. <https://doi.org/10.1007/S00410-003-0446-1>

Сведения об авторах

Сергей Григорьевич Ковалев – доктор геол.-мин. наук, заведующий лабораторией, Институт геологии УФИЦ РАН Россия, 450077, Уфа, ул. Карла Маркса, д. 16/2

Сергей Сергеевич Ковалев – кандидат геол.-мин. наук, научный сотрудник лаборатории магматизма и метаморфизма, Институт геологии УФИЦ РАН

Россия, 450077, Уфа, ул. Карла Маркса, д. 16/2

Статья поступила в редакцию 16.01.2023;

Принята к публикации 27.02.2023;

Опубликована 30.03.2023

IN ENGLISH

ORIGINAL ARTICLE

First data on Th–REE mineralization in mafic-ultramafic igneous rocks of the western slope of the Southern Urals

S.G. Kovalev*, S.S. Kovalev

Institute of Geology – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences, Ufa, Russian Federation

*Corresponding author: Sergey G. Kovalev, e-mail: kovalev@ufaras.ru

Abstract. The article presents the first data on rare earth mineralization in differentiated intrusions on the western slope of the Southern Urals. When studying the mineralogy of the rocks of the Shuida, Misaelga, Ishliy and Lysogorsk complexes, minerals of rare earth elements (monazite-(Ce) and allanite-(Ce), thorite (auerlite, cheralite)) and REE-bearing minerals (zirconolite-(Y) and epidote). A detailed analysis showed that igneous monazite-(Ce) and allanite-(Ce) are significantly different from the metamorphogenic analogues previously described in various structural-material complexes of the region. It is concluded that rare-earth mineral formation in rocks of basic/ultrabasic composition is due to differentiation of the melt in the magma chamber. Close temperatures of formation of minerals from different complexes (Ishliy complex – 958°C, Shuida complex – 950–954°C, Misaelga complex – 947–952°C) testify to the identity of the processes of formation of monazite-(Ce) and allanite-(Ce). opinion, the chemistry of the environment of mineral formation.

Keywords: Southern Urals, differentiated complexes, monazite-(Ce), allanite-(Ce), thorite, auerlite, cheralite, zirconolite-(Y)

Acknowledgements

The research was carried out within the framework of the State Assignment (subject No. FMRS-2022-0012).

Recommended citation: Kovalev S.G., Kovalev S.S. (2023). First data on Th–REE mineralization in mafic-ultramafic igneous rocks of the western slope of the Southern Urals. *Georesursy = Georesources*, 25(1), pp. 95–107. <https://doi.org/10.18599/grs.2023.1.10>

References

- Alekseev A.A., Alekseeva G.V., Kovalev S.G. (2000). Layered intrusions of the western slope of the Urals. Ufa: Gilem, 188 p. (In Russ.)
- Alekseev A.A., Alekseeva G.V., Kovalev S.G. (2003). Differentiated intrusions of the western slope of the Urals. Ufa: Gilem, 171 p. (In Russ.)
- Anenburg M., Katzir Y., Rhede D., Jöns N., Bach W. (2015). Rare earth element evolution and migration in plagiogranites: a record preserved in epidote and allanite of the Troodos ophiolite. *Contrib Mineral Petrol*, 169(25). <https://doi.org/10.1007/s00410-015-1114-y>
- Boswell A. Wing J.M., Ferry T., Harrison M. (2003). Prograde destruction and formation of monazite and allanite during contact and regional metamorphism of pelites: petrology and geochronology. *Contrib Mineral Petrol*, 145, pp. 228–250. <https://doi.org/10.1007/s00410-003-0446-1>

- Bowles J.F.W., Jobbins E.A. and Young B.R. (1980) A re-examination of cheralite. *Mineral. Mag.*, 43, pp. 885–897. https://ruff.info/doclib/mm/vol43/MM43_885.pdf
- Broska I., Petrik I., Williams C.T. (2000) Coexisting monazite and allanite in peraluminous granitoids of the Tribec Mountains, Western Carpathians. *Am. Mineral.*, 85(1), pp. 22–32. <https://doi.org/10.2138/am-2000-0104>
- Fersman A.E. (1931). Pegmatites their scientific significance and practical significance. T. 1. Granite pegmatites. Leningrad: Academy of Sciences of the USSR, 648 p. (In Russ.)
- Gibson D.H., Carr S.D., Brown R.L., Hamilton M.A. (2004). 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.* 211, pp. 237–260. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMGEO.2004.06.028>
- Gieré R., Sorensen S.S. (2004). Allanite and Other REE-Rich Epidote-Group Minerals. *Geochemistry*, 56(1), pp. 431–493. <http://dx.doi.org/10.2138/grsmg.56.1.431>
- Gordon R. W. (1995). High-thorium monazite-(Ce) formed during disequilibrium melting of metapelites under granulite-facies conditions. *Mineralogical Magazine*, December, 59(397), pp. 735–743. <https://doi.org/10.1180/minmag.1995.059.397.14>
- Gramaccioli C.M. and Segalstad T.M. (1978). A uranium and thorium-rich monazite from a south Alpine pegmatite at Piona, Italy. *Geology Amer. Mineral.*, 63, pp. 757–761. https://ruff.info/doclib/am/vol63/AM63_757.pdf
- Gromet L.P., Silver L.T. (1983). Rare earth element distributions among minerals in a grandiorite and their petrogenetic implications. *Geochim Cosmochim Acta*, 47(5), pp. 925–939. <https://doi.org/10.1016/0016-7037%2883%2990158-8>
- Kovalev S.G., Kovalev S.S. (2021). On the issue of melt differentiation in the intermediate chamber (on the example of differentiated intrusions of the western slope of the Southern Urals). *Georesursy = Georesources*, 23(4), pp. 70–75. (In Russ.) <https://doi.org/10.18599/grs.2021.4.10>
- Kovalev S.G., Maslov A.V., Kovalev S.S. (2020). Mineralogical and geochemical aspects of the behavior of rare earth elements during metamorphism (on the example of the Upper Precambrian structural-material complexes of the Bashkir meganticlinorium, Southern Urals). *Georesursy = Georesources*, 22(2), pp. 56–66. (In Russ.) <https://doi.org/10.18599/grs.2020.2.56-66>
- Kuleshevich L.V., Dmitrieva A.V. (2012). Minerals and sources of rare earth elements in Karelia. Scientific notes of Petrozavodsk State University. *Earth Sciences*, 4, pp. 62–66. (In Russ.) <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17774393>
- McDonough W.F., Sun S.S. (1995). Composition of the Earth. *Chem. Geol.* 120(3–4), pp. 223–253. <https://doi.org/10.1016/0009-2541%2894%2900140-4>
- Montel J.M. (1993). A model for monazite/melt equilibrium and application to the generation of granitic magmas. *Chem. Geol.*, 110, pp. 127–146. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(93\)90250-M](https://doi.org/10.1016/0009-2541(93)90250-M)
- Nosova A.A., Sazonova L.V., Kargin A.V., Larionova Yu.O., Gorozhanin V.M., Kovalev S.G. (2012). Mesoproterozoic within-plate igneous province of the Western Urals: main petrogenetic rock types and their origin. *Petrology*, 20(4), pp. 356–390. <https://doi.org/10.1134/S086959111204008X>
- Oberli F., Meier M., Berger A., Rosenberg C., Gieré R. (2004). U-Th-Pb and $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ disequilibrium isotope systematics: precise accessory mineral chronology and melt evolution tracing in the Alpine Bergell intrusion. *Geochim Cosmochim Acta*, 68(11), pp. 2543–2560. <https://doi.org/10.1016/J.GCA.2003.10.017>
- Petrik I., Broska I., Lipka J., Siman P. (1995). Granitoid allanite-(Ce) substitution relations, redox conditions and REE distributions (on an example of I-type granitoids, Western Carpathians, Slovakia). *Geol Carpath*, 46(2), pp. 79–94. <http://www.geologicacarpathica.com/browse-journal/archive-1950-1996/46-2/>
- Savko K.A., Korish E.Kh., Pilyugin S.M., Polyakova T.N. (2010). Phase relations of REE-bearing minerals during the metamorphism of carbonaceous shales in the Tim-Yastrebovskaya structure, Voronezh Crystalline Massif, Russia. *Petrology*, 18, pp. 384–415. <https://doi.org/10.1134/S0869591110040053>
- Sawka W.N., Chappell B.W., Norrish K. (1984). Light-rare-earth-element zoning in sphene and allanite during granitoid fractionation. *Geology*, 12, pp. 131–134. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1984\)12<131:LZISAA>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1984)12<131:LZISAA>2.0.CO;2)
- Sazonova L.V., Nosova A.A., Larionova Yu.O., Kargin A.V., Kovalev S.G. (2011). Mesoproterozoic picrites of the eastern margin of the East European Platform and the Bashkir meganticlinorium: petrogenesis and compositional features of olivine and clinopyroxene. *Litosfera = Lithosphere*, 3, pp. 64–83. (In Russ.) https://www.lithosphere.ru/jour/article/view/840/839?locale=ru_RU
- Spiridonov E.M., Filimonov S.V., Semikolennykh E.S., Korotaeva N.N., Krivitskaya N.N. (2018). Zirconolite, baddeleyite, and thorite of island-arc quartz gabbro-dolerites of the Ayu-Dag intrusive (Mountain Crimea). *Bulletin of Moscow University. Series 4. Geology*, 5, pp. 70–78. (In Russ.) <https://doi.org/10.33623/0579-9406-2018-5-70-78>
- Spurgin S., Selbekk R. & Lundmark M. (2009). Mineralogy and geological setting of allanite-(Ce)- pegmatites in western Hurrungane, Jotun Nappe Complex, Norway: an EMP and ID-TIMS study. *Norwegian Journal of Geology*, 89, pp. 341–356.
- Tomkins H.S., Pattison D.R.M. (2007). Accessory phase petrogenesis in relation to major phase assemblages in pelites from the Nelson contact aureole, southern British Columbia. *J. Metam. Geol.*, 25(4), pp. 401–421. <https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.2007.00702.x>
- Wing B.A., Ferry J.M., Harrison T.M. (2003). Prograde destruction and formation of monazite and allanite during contact and regional metamorphism of pelites: petrology and geochronology. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 145, pp. 228–250. <https://doi.org/10.1007/S00410-003-0446-1>
- Zharikov V.A. (2005). Fundamentals of physical geochemistry. Moscow: Moscow State University, 654 p. (In Russ.)

About the Authors

Sergei Grigorevich Kovalev – Dr. Sci. (Geology and Mineralogy), Chief of the Laboratory, Institute of Geology – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences

16/2 Karl Marx st., Ufa, 450077, Russian Federation

Sergei Sergeevich Kovalev – Cand. Sci. (Geology and Mineralogy), Researcher, Institute of Geology – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences

16/2 Karl Marx st., Ufa, 450077, Russian Federation

Manuscript received 16 January 2023;

Accepted 27 February 2023; Published 30 March 2023