

Научная статья

УДК 552.5

DOI: 10.31084/2619-0087/2024-1-2

## РЕДКОЗЕМЕЛЬНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ В ВУЛКАНОГЕННО-ОСАДОЧНЫХ ПОРОДАХ ШАТАКСКОГО КОМПЛЕКСА (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

С. Г. Ковалев, С. С. Ковалев, А. А. Шарипова

ИГ УФИЦ РАН, г. Уфа, kovalev@ufaras.ru

В работе приводятся материалы по изучению редкоземельной минерализации в породах шатакского комплекса, представляющего собой отложения машакской свиты (RF<sub>2</sub>). В терригенных породах, метабазах и риодацитах обнаружены и детально охарактеризованы многочисленные редкоземельные минералы: алланит- (Ce), монацит- (Ce), монацит- (La), монацит- (Nd), ниобоэшинит- (Y), эшинит- (Y), таленит- (Nd), таленит- (Dy), синхизит- (Ce), Ce — La — Fe оксид, церит и неидентифицированные соединения: силикат иттрия, силикат церия, соединение Ce — Fe, а также РЗЭ-содержащие минералы: эпидот и фторапатит. В контактовой зоне между метабазами и кварцевыми песчаниками впервые в мировой литературе описана оксифторидная — (La, Ce) (O<sub>n</sub>F<sub>m</sub>)<sub>3</sub> минерализация, представленная соединениями переменного состава, образующими изоморфный ряд: трифторид (La, Ce)F<sub>3</sub> — оксифторид (La, Ce)OF — оксид (La, Ce)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Установлено, что определяющими факторами при формировании редкоземельной минерализации в породах шатакского комплекса являются условия и характер метаморфизма и химизм среды минералообразования.

Видовое разнообразие редкоземельных минералов и особенности их химического состава делают шатакский вулканогенно-осадочный комплекс уникальным объектом для изучения процессов редкоземельного минералообразования в разнообразных петротипах пород, сформировавшихся в единой геотектонической обстановке и объединенных общими термобарическими параметрами метаморфизма.

*Ключевые слова:* Южный Урал, шатакский комплекс, терригенные породы, метабазалы, риодациты, редкоземельные минералы, оксифториды

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

Original article

## RARE EARTH MINERALIZATION IN VOLCANIC-SEDIMENTARY ROCKS OF THE SHATAK COMPLEX (SOUTHERN URALS)

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

IG UFIC RAS, kovalev@ufaras.ru

The paper presents materials on the study of rare earth mineralization in rocks of the Shatak complex, which belongs to the Mashak formation (RF<sub>2</sub>). Numerous rare earth minerals have been discovered and characterized in detail in terrigenous rocks, metabasalts and rhyodacites: allanite- (Ce), monazite- (Ce), monazite- (La), monazite- (Nd), nioboeschinite- (Y), aeshinite- (Y), talenite- (Nd), talenite- (Dy), synchysite- (Ce), Ce — La — Fe oxide, cerite and unidentified compounds: yttrium silicate, cerium

**Для цитирования:** Ковалев С. Г., Ковалев С. С., Шарипова А. А. Редкоземельная минерализация в вулканогенно-осадочных породах шатакского комплекса (Южный Урал) // Геологический вестник. 2024. № 1. С. 13–38. DOI: 10.31084/2619-0087/2024-1-2

**For citation:** Kovalev S. G., Kovalev S. S., Sharipova A. A. (2024) Rare earth mineralization in volcanic-sedimentary rocks of the Shatak complex (Southern Urals). *Geologicheskii vestnik*. 2024. No. 1. P. 13–38. DOI: 10.31084/2619-0087/2024-1-2

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

silicate, Ce — Fe compound, as well as REE-containing minerals: epidote and fluorapatite. In the contact zone between metabasalts and quartz sandstones, oxyfluoride —  $(La, Ce)(O_nF_m)_3$  mineralization, represented by compounds of variable composition, forming an isomorphic series: trifluoride  $(La, Ce)F_3$  — oxyfluoride  $(La, Ce)OF$ , is described for the first time in the world literature — oxide  $(La, Ce)_2O_3$ . It has been established that the determining factors in the formation of rare earth mineralization in the rocks of the Shatak complex are the conditions and nature of metamorphism and the chemistry of the mineral formation environment.

The species diversity of rare earth minerals and the peculiarities of their chemical composition make the Shatak volcanic-sedimentary complex a unique object for studying the processes of rare earth mineral formation in various petrotypes of rocks formed in a single geotectonic setting and united by common thermobaric parameters of metamorphism.

*Keywords:* Southern Urals, Shatak complex, terrigenous rocks, metabasalts, rhyodacites, rare earth minerals

*Acknowledgements:* The research was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation grant 23-27-00023.

## Введение

Генетическая природа, источники вещества и механизмы его перераспределения при формировании редкоземельной минерализации являются предметом дискуссий. В частности, активно обсуждаются вопросы метаморфогенного генезиса минералов редкоземельных элементов [Wing et al., 2003; Gibson et al., 2004; Kohn, Malloy, 2004; Tomkins, Pattison, 2007; Janots et al., 2008; Савко и др., 2010 и другие]. Большое количество публикаций посвящено редкоземельному минералообразованию в породах, выступающих в качестве рудных либо рудоносных формаций 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 другие].

Единичные находки редкоземельных (РЗЭ) минералов на западном склоне Южного Урала известны давно [Орлова, 1960; Беккер, 1960]. Более или менее систематическое изучение этого типа минерализации начато А. А. Алексеевым и продолжено нами [Алексеев, Тимофеева 2007; Ковалев и др., 2017а, 2017б; Ковалев и др., 2023; Kovalev et al., 2023; Snachev et al., 2023]. Отложения шатакского комплекса в этом отношении представляют значительный интерес ввиду разнообразия слагающих его магматических (базальты, риодациты) и осадочных (конгломераты, песчаники, сланцы) пород.

Целью данной работы является обобщенная характеристика видового разнообразия и особенностей химического состава редкоземельной минерализации, обнаруженной в базальтах, риодацитах и терригенных образованиях шатакского комплекса.

## Методика исследований

Минералы были изучены 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 составлял ~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].

Определение концентраций петрогенных оксидов выполнено рентгенофлуоресцентным методом в ИГ УФИЦ РАН (г. Уфа) на спектрометре VRA-30 («Карл Цейсс», Германия) с использованием рентгеновской трубки с W-анодом (30 кВ, 40 мА). Пределы обнаружения для  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$  составляли 0.1% (здесь и далее элементы в мас. %),  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $MnO$ ,  $CaO$ ,  $K_2O$ ,  $P_2O_5$  — 0.01%,  $MgO$  — 0.2%.

Концентрации редкоземельных элементов (РЗЭ) 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

Шатакский комплекс представляет собой отложения машакской свиты ( $RF_2$ ), распространенные на хребте Бол. Шатак. В данной работе в его составе рассматриваются отложения кузьелгинской и ка-

ранской подсвит, первая из которых представлена: в нижней части терригенными породами (85–100 м), в средней преобладают базальты с пластами конгломератов (130–140 м), в верхней — риодациты мощностью до 180 м. Вторая — сложена эффузивами основного состава, песчаниками, туфопесчаниками,

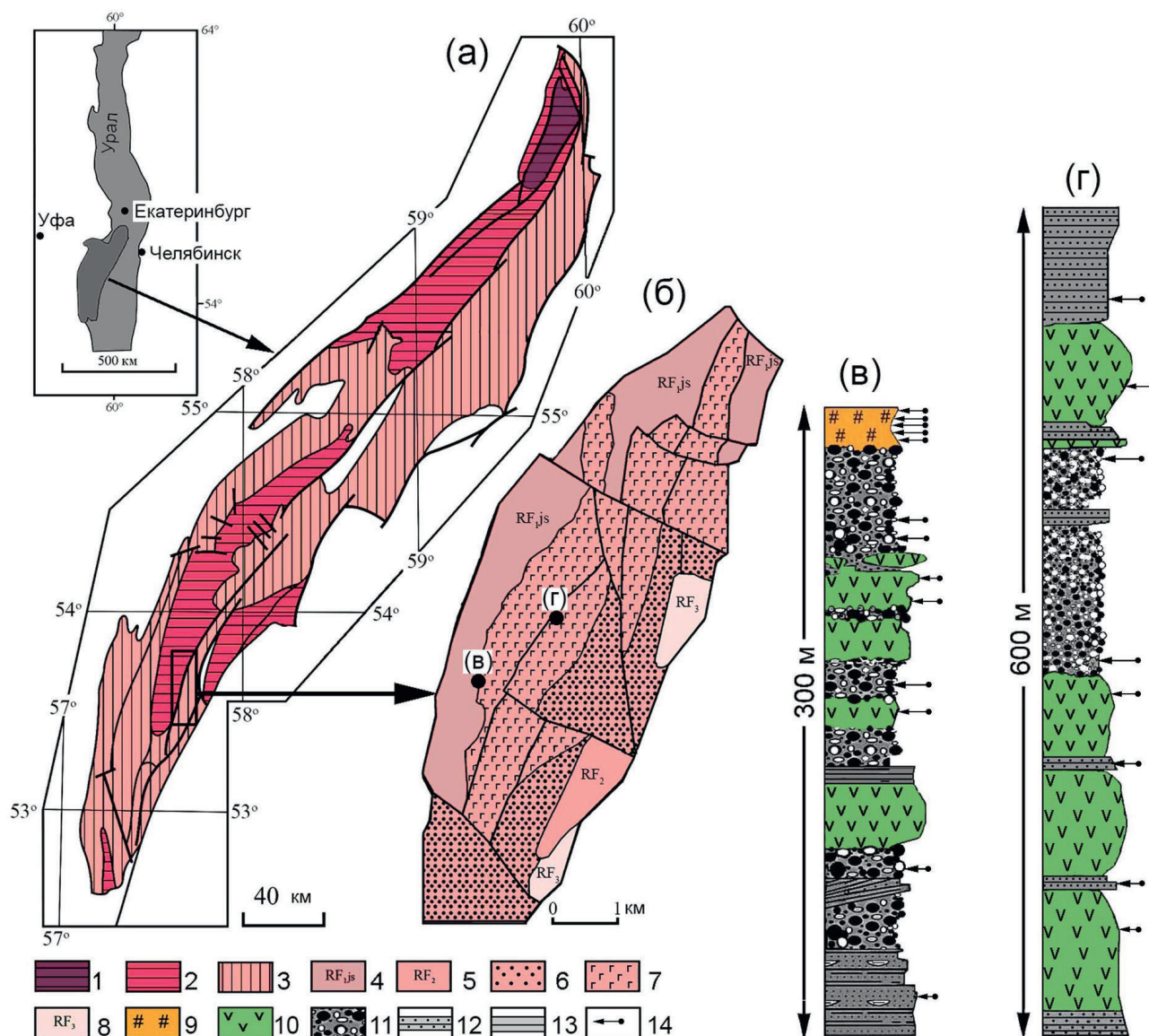


Рис. 1. Геологическая схема Башкирского мегантиклинория (а), шатакского комплекса (б) и разрезы кузьелгинской (в) и каранской (г) подсвит

Условные обозначения: 1 — 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.

Fig. 1. Geological diagram of the Bashkirian meganticlinorium (a), the Shatak complex (b) and sections of the Kuzyelga (v) and Karan (r) subformations

Legend: 1 — undifferentiated Lower Riphean deposits, 2 — undifferentiated Middle Riphean deposits, 3 — Yusha Formation, 4 — Mashak Formation, 5 — Zigalgin Formation, 6 — Avzyan Formation, 7 — Zilmardak Formation, 8 — rhyolites, 9 — basalts, 10 — metasomatic rocks of basic composition, 11 — conglomerates, 12 — sandstones, 13 — shales, silty shales, 14 — sampling points.

конгломератами и алевролитами общей мощностью отложений до 570 м (рис. 1).

Осадочные породы комплекса слагают около 75% его объема 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 кварцито-песчаников и кварцитов, реже железистых кварцито-песчаников и микрокварцитов. Цемент — кварцевый песчаный материал и мелкошешуйчатая 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.

Базальты — средне-мелкозернистые породы, для которых характерны микроделеритовая, микроофитовая, апоинтерсертальная и порфириовидная структуры. Минеральный состав включает: клинопироксен, плагиоклаз, амфибол, титаномagnetит и магнетит. Породы в значительной степени метаморфизованы, ассоциация вторичных минералов представлена амфиболом, мусковитом, хлоритом, эпидотом, серицитом, титанитом и лейкоксеном.

Кислые разновидности пород представлены дацитами, риодацитами и риолитами. Дациты и риодациты — светло-серые породы мелко-среднезернистой, порфириовидной структуры массивной текстуры состоят из амфибола (редко), альбита, кварца, серицита, хлорита, биотита, рудного минерала, титанита и лейкоксена. Риолиты — светло-серые породы с порфириовидной флюидальной и шпирово-такситовой структурой. Основная масса сложена мелкозернистым кварцевым агрегатом. В порфириовых выделениях встречается альбит.

По химическому составу магматические породы шатакского комплекса разнообразны и изменяются от щелочных разновидностей (трахибазальты, трахидациты) до низкощелочных базальтов и риолитов (рис. 2, а), что обусловлено процессами дифференциации расплава в промежуточном очаге [Ковалев и др, 2018]. Геохимические характеристики базальтоидов свидетельствуют об их обогащенности легкой группой РЗЭ ( $La_n/Lu_n$  и  $Ce_n/Yb_n$  для базальтов кузьелгинской подсвиты — 3.56–6.21 и 3.04–4.83; для базальтов каранской подсвиты — 0.91–4.42 и 0.48–3.58 соответственно). Причем, сами легкие лантаноиды значительно

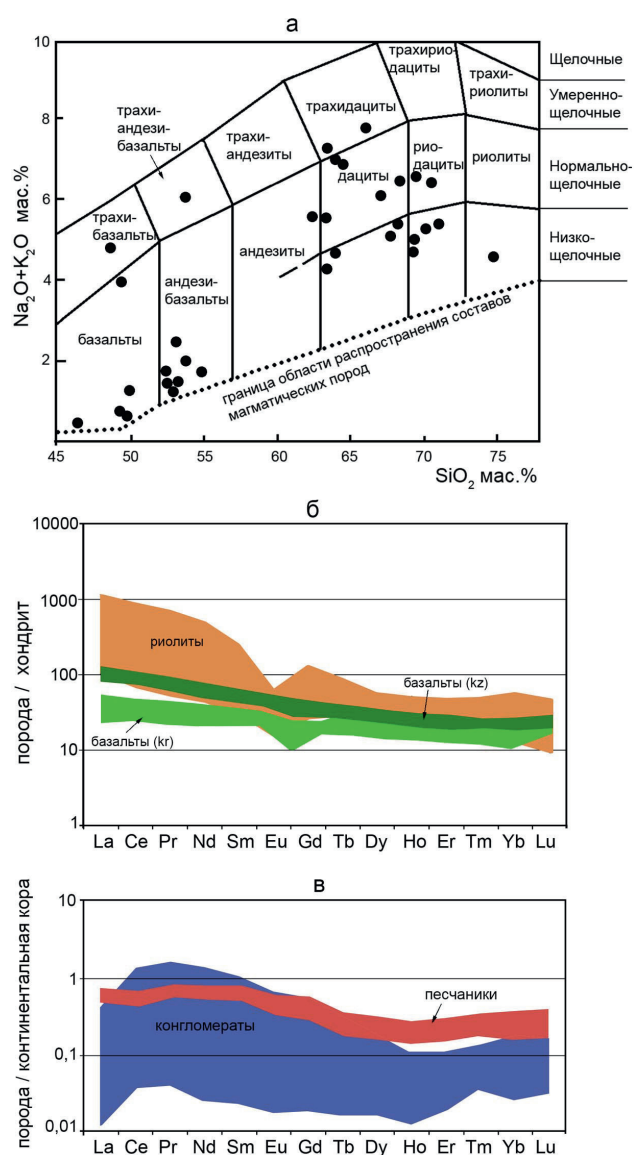


Рис. 2. Классификационная диаграмма  $SiO_2$  —  $Na_2O+K_2O$  (а) и нормализованное распределение РЗЭ для магматических (б) и терригенных (в) пород шатакского комплекса. Хондрит по [McDonough, Sun, 1995]. Континентальная кора по [Rudnick, Gao, 2003]. Содержания РЗЭ в песчаниках по [Maslov и др., 2020].

Fig. 2. Classification diagram  $SiO_2$  —  $Na_2O+K_2O$  (a) and normalized REE distribution for igneous (б) and terrigenous (в) rocks of the Shatak complex. Primitive mantle after [McDonough, Sun, 1995]. Continental crust after [Rudnick, Gao, 2003]. REE contents in sandstones according to [Maslov et al., 2020].

фракционированы,  $La_n/Sm_n$  отношение в базальтах кузьелгинской подсвиты — 1.73–2.89, каранской подсвиты — 0.6–2.29 (см. рис. 2, б). Для большей части кислых разновидностей характерна калиевая специализация ( $K_2O/Na_2O$  изменяется от 0.32

до 18.52). Распределение редкоземельных элементов характеризуется значительной дифференцированностью (см. рис. 2, б). Так, степень фракционирования РЗЭ колеблется в очень широких пределах:  $La_n/Lu_n$  — от 3.55 до 12.89 (максимально до 112.23),  $Ce_n/Yb_n$  — от 2.07 до 6.39 (максимально до 66.09). При этом фракционирование легкой группы ( $La_n/Sm_n$ ) варьирует от 3.33 до 4.61, а тяжелой ( $Gd_n/Yb_n$ ) — от 0.79 до 1.44 (максимально до 9.53).

Распределение РЗЭ в конгломератах характеризуется широким разбросом значений (на 2 порядка) всей группы РЗЭ при практически полной идентичности трендов (см. рис. 2, в), что, на наш взгляд, обусловлено переменным количеством кварцевого материала галек в пробах. При этом степень фракционирования РЗЭ колеблется в очень широких пределах:  $La_n/Lu_n$  — от 0.12 до 2.87,  $Ce_n/Yb_n$  — от 0.55 до 10.89, так же как и дифференцированность легкой ( $La_n/Sm_n$  — 0.17–1.13) и тяжелой ( $Gd_n/Yb_n$  — 0.4–4.51) групп. Конфигурация тренда нормализованного распределения РЗЭ в песчаниках близка к таковой, характеризующей конгломераты (см. рис. 2, в), но при значительно меньшем разбросе значений. 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 магматических и терригенных пород шатакского комплекса были обнаружены многочисленные редкоземельные минералы: алланит-(Ce), монацит-(Ce), монацит-(La), монацит-(Nd), ниобозинит-(Y), эшинит-(Y), таленит-(Nd), таленит-(Dy), синхизит-(Ce), Ce — La — Fe оксид, церит, оксифториды (La, Ce) и неидентифицированные соединения: силикат иттрия, силикат церия, соединение Ce — Fe, а также РЗЭ-содержащие минералы: эпидот и фторапатит, характеристика которых приводится ниже.

*Алланит-(Ce)* самый распространенный минерал в кислых разновидностях пород. Он встречается в слабо ограненных кристаллах призматического габитуса (рис. 3, а), ксеноморфных выделениях, звездчатых срастаниях (см. рис. 3, б) и ветвящихся прожилковидных обособлениях (см. рис. 3, в). Размеры отдельных кристаллов достигают величины 250×400 мкм, а прожилков — до нескольких мм.

По химическому составу все алланиты относятся к цериевой разновидности  $Ce_2O_3 \geq La_2O_3 + Sm_2O_3 + Pr_2O_3 + Nd_2O_3$  (табл. 1). Для большей части кристаллов характерна слабо выраженная зональность, заключающаяся в обогащении центральных частей Ce, Nd и отчасти Sm. Возможно, как вариант своеобразной «зональности» можно интерпретировать ситуацию, изображенную на рисунке 10, е, где призматический кристалл алланита обрастает по периферии и по трещинам неидентифицированным Ce — Fe соединением, химический состав которого не позволяет отнести его ни к одному из известных редкоземельных минералов. В базальтоидах алланит встречается часто в ксеноморфных, выделениях размером до 50 мкм (см. рис. 3, г, д) и агрегатах неправильной формы размером до 200×300 мкм (см. рис. 3, е). По химическому составу все обнаруженные алланиты также относятся к цериевой разновидности  $Ce_2O_3 \geq La_2O_3 \pm (Sm_2O_3) \pm (Pr_2O_3) + Nd_2O_3 \pm (Gd_2O_3)$  (табл. 1). Одной из отличительных особенностей алланита из базальтов является присутствие в его составе Sc, количество которого довольно стабильно и изменяется в пределах 0.21–0.78 мас. %.

В терригенных породах алланит встречается в виде ксеноморфных выделений и удлиненно-таблитчатых кристаллов размером до 50 мкм по удлинению (см. рис. 3, ж, з, и). Кроме того фиксируются агрегаты размером 200×400 мкм, сложенные спутанно-удлиненными индивидами (см. рис. 3, з). По химическому составу все обнаруженные алланиты относятся к цериевой разновидности  $Ce_2O_3 \geq La_2O_3 \pm (Pr_2O_3) + Nd_2O_3$  (табл. 1).

Кроме алланита-(Ce), входящего в группу эпидота, в базальтах и терригенных породах был обнаружен *РЗЭ-содержащий эпидот*<sup>1</sup>, который не встречается в кислых разновидностях магматических пород. Как видно из рисунка 4, а, в базальтоидах эпидот присутствует в виде кристаллов призматического габитуса и часто образует скопления неправильной формы, сложенные ксеноморфными выделениями различной размерности. По генезису минерал является метаморфогенным, замещая зерна клинопироксена и иногда выполняя внутреннее пространство миндалинов. Из редкоземельных элементов в его составе присутствуют La (0.41–2.13 мас. %), Ce (0.54–3.76 мас. %) и Nd (0.4–1.51 мас. %).

В терригенных породах эпидот встречается в виде отдельных выделений неправильной

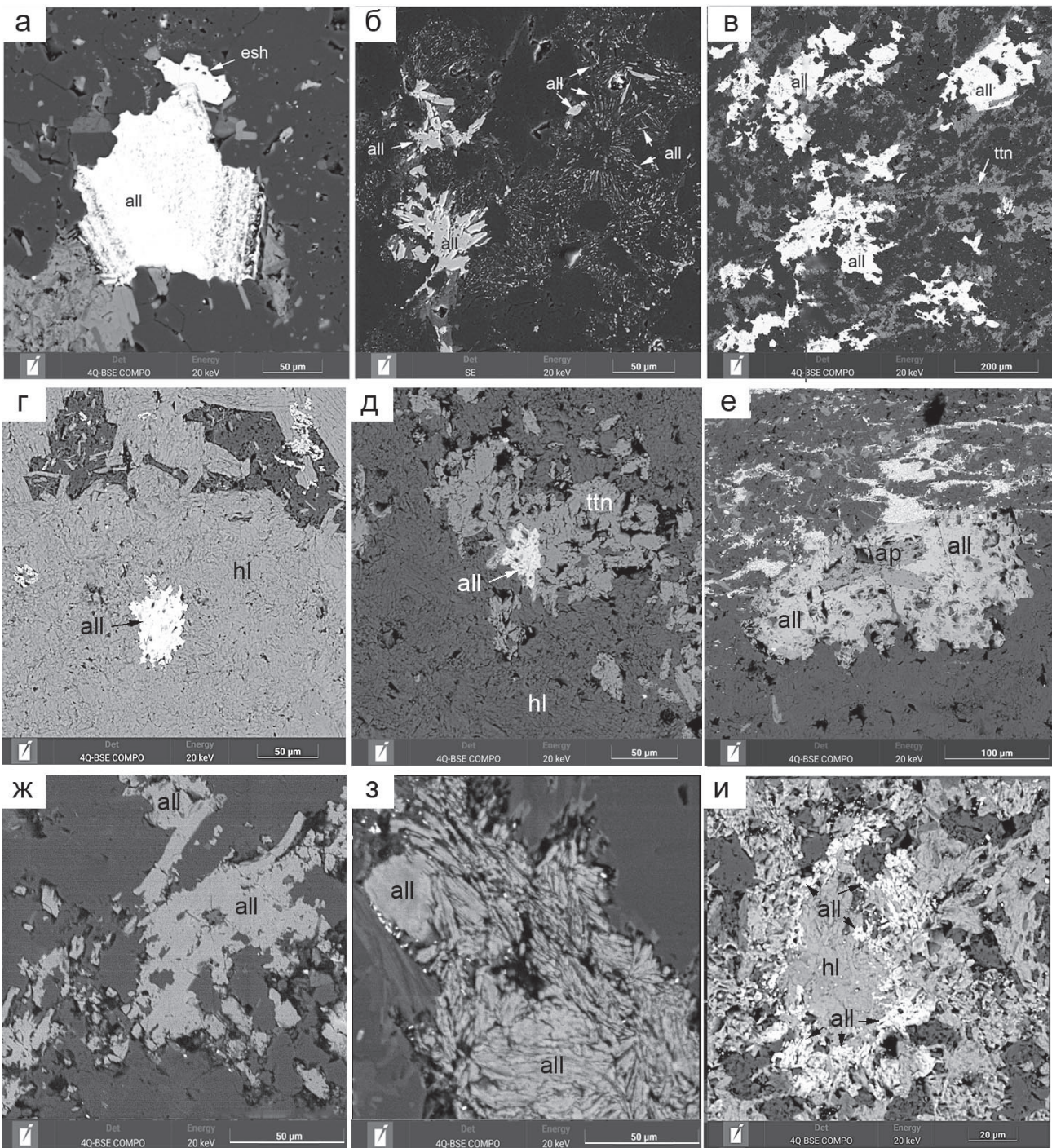
<sup>1</sup> Термин «РЗЭ-содержащий эпидот» применяется к минералам, в которых РЗЭ присутствуют в весовых процентах [Gieré, Sorensen, 2004].

**Таблица 1 Репрезентативная выборка химического состава алланита- (Ce) из магматических и терригенных пород шатакского комплекса (мас. %)**  
**Table 1 Representative sample of the chemical composition of allanite- (Ce) from igneous and terrigenous rocks of the Shatak complex (wt. %)**

№ обр.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO <sub>2</sub>	31.88	32.68	31.65	31.53	34.68	40.88	39.53	35.5	37.55	37.85	36.37
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.67	16.61	16.85	16.85	21.7	21.95	21.21	21.52	24.27	23.58	23.84
CaO	10.19	11.16	10.65	11.23	14.64	12.99	13.38	14.32	16.7	16.06	16.41
FeO	15.86	15.31	16.1	15.51	11.84	10.2	11.04	11.59	10.18	10.31	9.76
MnO	—	—	—	—	0.65	0.52	—	0.57	—	—	—
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	0.58	—	0.53	—	—	—	—
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.88	6.18	5.75	5.39	4.39	3.19	3.9	3.78	1.94	2.24	1.82
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.95	13.03	12.69	12.1	8.39	7.09	7.99	7.99	5.42	6.83	6.09
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.59	1.53	1.56	1.62	—	—	—	—	—	—	—
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.51	4.25	4.41	4.91	2.54	1.92	2.03	2.26	2.54	2.8	2.9
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.8	—	0.85	1.16	—	—	—	—	—	—	—
Сумма	100.33	100.75	100.51	100.3	99.41	98.74	99.61	97.53	98.6	99.67	97.19
Кристаллохимические коэффициенты											
Si	3	3.03	2.96	2.95	3.00	3.48	3.38	3.10	3.12	3.16	3.09
Al	1.85	1.82	1.86	1.86	2.21	2.20	2.14	2.22	2.38	2.32	2.39
Ca	1.03	1.11	1.07	1.13	1.36	1.18	1.22	1.34	1.49	1.44	1.49
Fe	1.25	1.19	1.26	1.21	0.86	0.73	0.79	0.85	0.71	0.72	0.69
Mn	—	—	—	—	0.05	0.04	—	0.04	—	—	—
Sc	—	—	—	—	0.04	—	0.04	—	—	—	—
La	0.2	0.21	0.2	0.19	0.14	0.10	0.12	0.12	0.06	0.07	0.06
Ce	0.45	0.44	0.43	0.41	0.27	0.22	0.25	0.26	0.17	0.21	0.19
Pr	0.05	0.05	0.05	0.06	—	—	—	—	—	—	—
Nd	0.15	0.14	0.15	0.16	0.08	0.06	0.06	0.07	0.08	0.08	0.09
Sm	0.03	—	0.03	0.04	—	—	—	—	—	—	—
O	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.8	12.7	12.5	12.5	12.5	12.5

Примечание. № 1–4 — риодациты, 5–8 — базальты, 9–11 — терригенные породы.

Note. № 1–4 — rhyodacites, 5–8 — basalts, 9–11 — terrigenous rocks.



**Рис. 3.** Микрофотографии алланита из риодацитов (а, б, в), базальтоидов (г, д, е) и терригенных пород (ж, з, и)  
Условные обозначения: all — алланит- (Ce), esh — эшенит- (Y), ttn — титанит, hl — хлорит, ap — апатит.

**Fig. 3.** Microphotographs of allanite from rhyolites (а, б, в), basaltoids (г, д, е) and terrigenous rocks (ж, з, и).  
Legend: all — allanite- (Ce), esh — eschenite- (Y), ttn — titanite, hl — chlorite, ap — apatite.

формы, зернистых масс в цементе либо целиком замещает первичное неидентифицированное вещество обломков в конгломератах (см. рис. 4, б). По химическому составу минералы базальтоидов и терригенных пород различаются в значительной степени. Кроме La (0.4–7.64 мас. %), Ce (0.89–14.84 мас. %) и Nd (0.3–4.5 мас. %) в их составе присутствует Pr (0.75–1.33 мас. %), Sm (0.65–0.92 мас. %) и редкоTh (1.1–1.87 мас. %).

*Монацит* в кислых разновидностях пород распространен локально и встречается редко в очень небольших количествах. Он установлен в удлиненно-округлых и изометричных выделениях размером от первых микрон до 25 мкм и приурочен к кварцевым прожилкам и обособлениям (рис. 5, а, б). В двух случаях монацит обнаружен включенным в зерна фторопатита. По химическому составу большая часть монацитов относится к цериевой разновидности. Лишь в одном случае обнаружен монацит- (La) (табл. 2).

В терригенных породах минерал установлен в виде единичных, неограниченных выделений со сглаженными и округлыми поверхностями (см. рис. 5, в, г). Содержания РЗЭ в его химическом составе подвержено значительным колебаниям. В частности, установлен монацит- (Nd) с 20.42

мас. %  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  и 12.32 мас. %  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ . Большая часть изученных монацитов относятся к Th-содержащим разновидностям при варьирующим в широких пределах содержаниях церия (от 13.35 до 32.37 мас. %).

Специфичный монацит обнаружен в базальтах. Как видно из рисунка 5, д, е минерал нарастает в виде «корочек» на первичное образование, центральные части которого представлены ассоциацией алланит+мелкозернистый хлорит+мелкозернистый титанит (см. рис. 5, е) и в дальнейшем замещает эту ассоциацию практически полностью (см. рис. 5, д). Химический состав монацита также своеобразен (табл. 2). В нем преобладает лантан (монацит- (La) и ниодим (монацит- (Nd) при очень малом количестве Ce, либо его полном отсутствии (табл. 2). В то же время в породах встречается и «нормальный» монацит- (Ce) в виде мелких выделений неправильной формы, химический состав которого соответствует  $\text{Ce}_2\text{O}_3 \geq \text{La}_2\text{O}_3 \pm (\text{Sm}_2\text{O}_3) \pm (\text{Pr}_2\text{O}_3) + \text{Nd}_2\text{O}_3 \pm (\text{Gd}_2\text{O}_3)$ .

*Ксенотим- (Y)* установлен в базальтах и терригенных породах. В базальтах он встречается относительно редко в виде мелких (5–10 мкм) изометричных и ксеноморфных выделений, иногда образующих локально распространенные скопле-

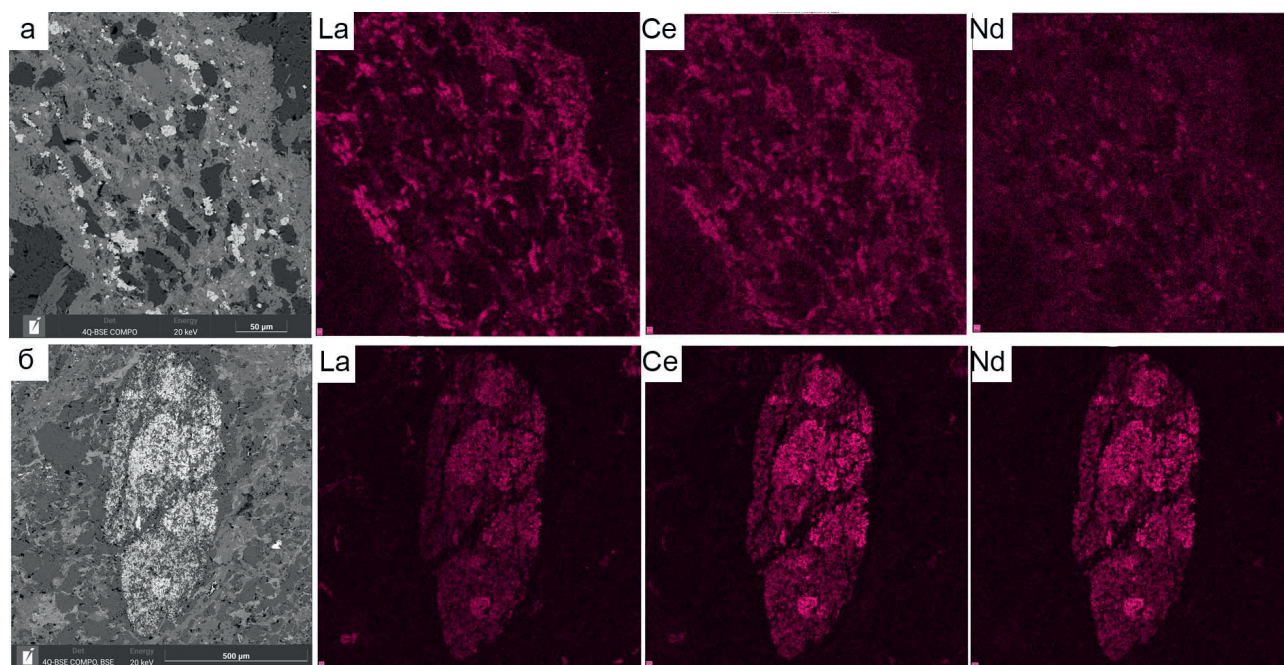


Рис. 4. Микрофотографии РЗЭ-содержащего эпидота в базальтоидах (а), конгломератах (б) и результаты съемки объектов в характеристических лучах La, Ce, Nd

Fig. 4. Microphotographs of REE-containing epidote in basaltoids (a), conglomerates (б) and the results of shooting objects in the characteristic rays of La, Ce, Nd



ния (рис. 6, д). По химическому составу минерал является типичным концентратом тяжелой группы РЗЭ (табл. 3).

В терригенных породах ксенотим установлен в виде цепочечно-прожилковидных обособлений, сложенных сростками ограненных кристаллов либо ксеноморфных выделений. Микропрожилки располагаются в цементе конгломератов и имеют сложно-ветвящуюся и прерывистую форму (см. рис. 6, г). Данный тип минерализации ранее не был описан в литературе [Ковалев и др., 2017а]. Здесь же присутствуют нарастания ксенотима на циркон совместно с торитом (рис. 6, а). В химическом составе ксенотима- (Y), кроме типичных

примесных Gd, Dy, Tb, Ho, Yb, установлены Nd и Sm. Кроме того, встречаются U-Th-содержащие разновидности минерала (табл. 3).

Особый интерес, с нашей точки зрения, представляют выявленные взаимоотношения между ксенотимом- (Y) и цирконом. Как видно из рисунка 6 на серии препаратов можно наблюдать практически все стадии замещения циркония иттрием (см. рис. 6, а — формирование эпитаксиальной каймы; рис. 6, б — изоструктурное (?) замещение; рис. 6, в — полное замещение с реликтовыми ядрами циркона).

Взаимоотношения между ксенотимом и цирконом приводятся в большом количестве публикаций

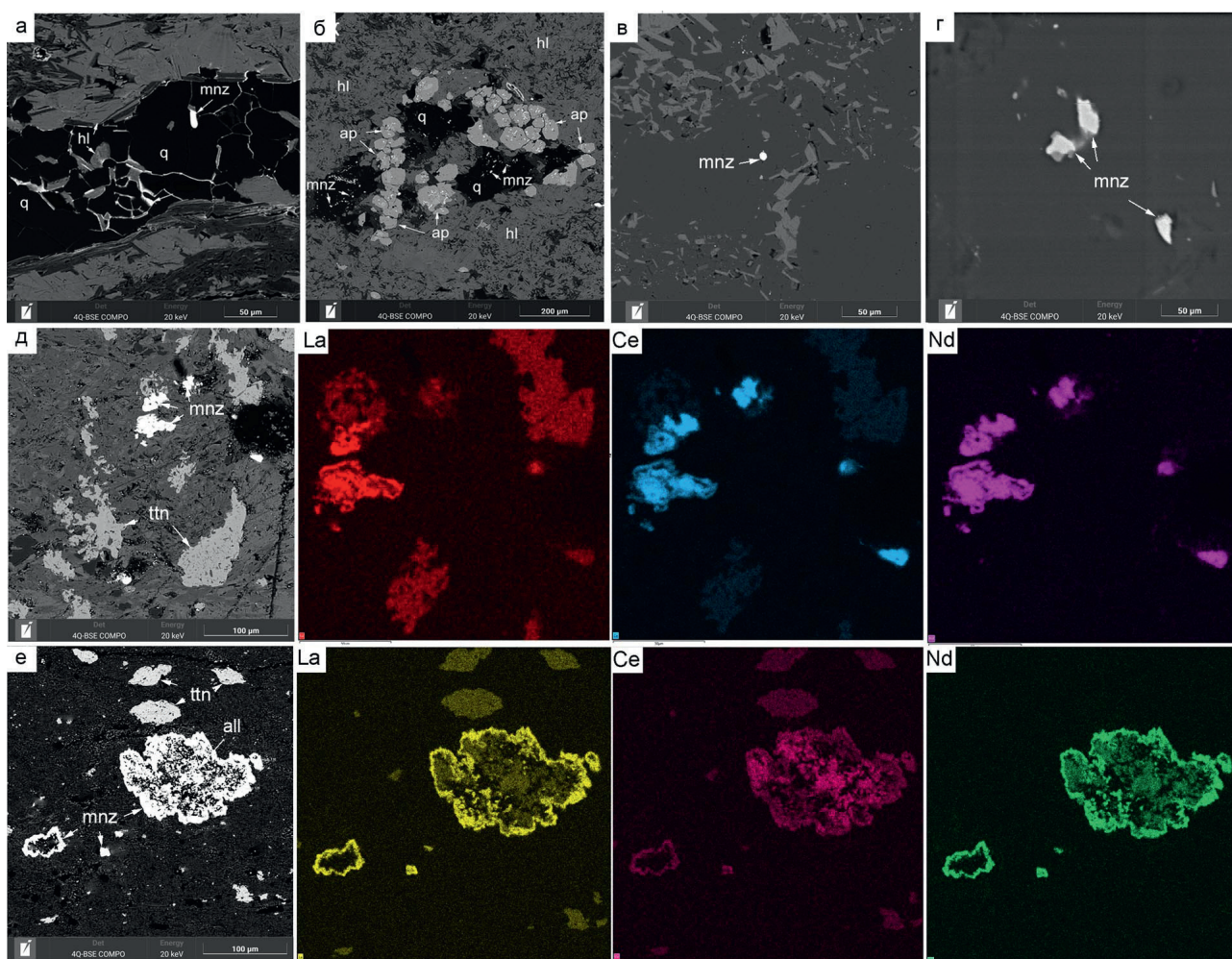


Рис. 5. Микрофотографии монацита из риолитов (а, б), терригенных пород (в, г) и базальтоидов (д, е) и результаты съемки объектов изображенных на фото д, е в характеристических лучах La, Ce, Nd

Условные обозначения: mnz — монацит, all — алланит, ap — апатит, ttn — титанит, hl — хлорит, q — кварц.

Fig. 5. Microphotographs of monazite from rhyodacites (a, б), terrigenous rocks (в, г) and basaltoids (д, е) and the results of shooting the objects shown in photos д, е in the characteristic rays of La, Ce, Nd

Legend: mnz — monazite, all — allanite, ap — apatite, ttn — titanite, hl — chlorite, q — quartz.

[Hoskin, 2003; Hay, Dempster, 2009; Скублов и др., 2011 и другие]. В целом механизм взаимодействия между цирконом и ксенотимом известен. Гетеровалентное изоморфное замещение  $Zr^{4+}$  близким по ионному радиусу  $Y^{3+}$  проходит с компенсацией заряда, заменой атома  $Si^{4+}$  в тетраэдре пятивалентным ионом, в качестве которого, например, может выступать  $P^{5+}$ :  $REE^{3+} + P^{5+} \rightarrow Zr^{4+} + Si^{4+}$  [Hoskin, 2003].

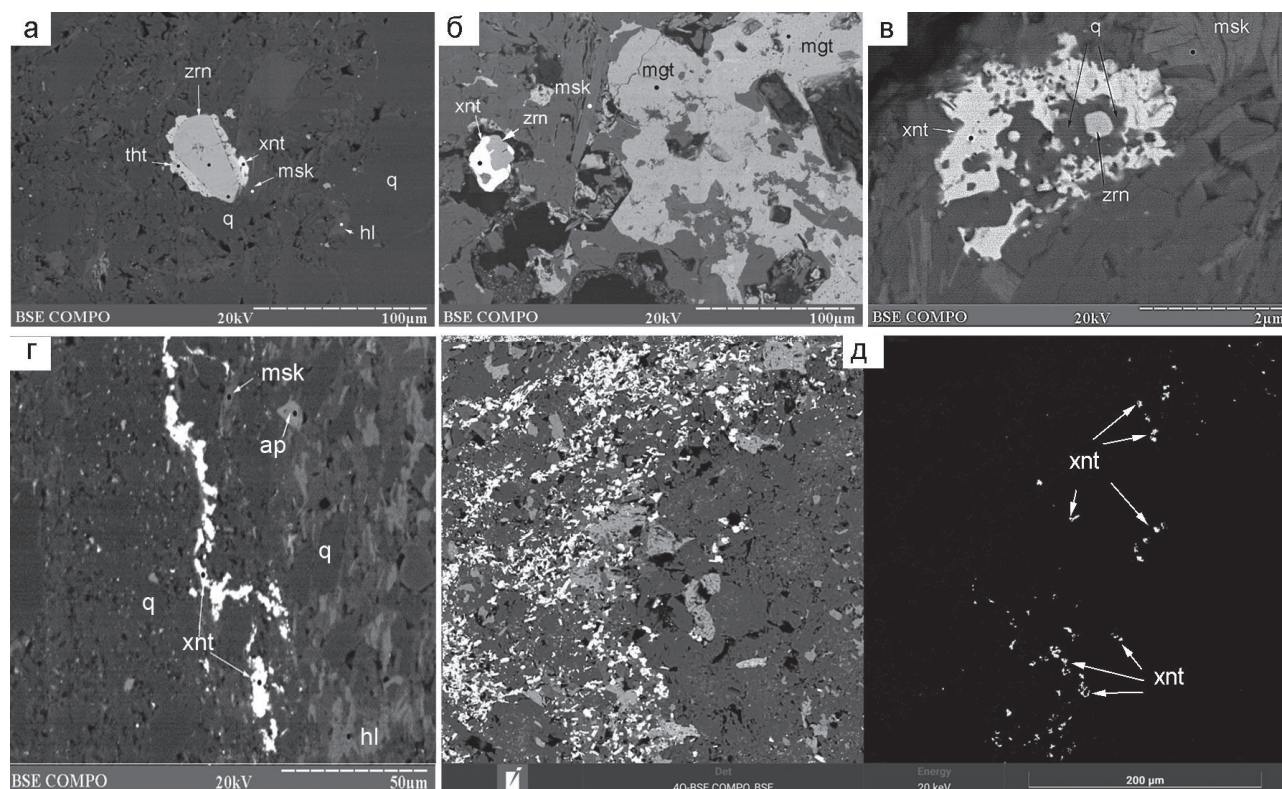
Подобный механизм, обеспечивающий возможность присутствия значительного количества ионов Y и геохимически близких к нему тяжелых РЗЭ в кристаллической решетке циркона, является механизмом изоморфного замещения циркония иттрием [Hoskin, 2003; Harley et al, 2007; Федотова и др., 2008 и др.], что иллюстрируется примером, описанным выше. 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.

Если в базальтах и терригенных породах концентратором Y и тяжелой группы РЗЭ выступает

ксенотим, то в риодацитах этот минерал не установлен. Вместо него в породах присутствуют минералы из группы танталониобатов (ниобозешенит и эшенит) и силикат иттрия — таленит.

*Ниобозешенит*- (Y) впервые установлен на Южном Урале. Ранее в Ильменах была описана его цериевая разновидность [Кобяшев и др., 2000; Рассомахин, Касаткин, 2020]. В риодацитах ниобозешенит- (Y) встречается в относительно крупных (до 100 мкм), ксеноморфных выделениях (рис. 7, а). Химический состав минерала подвержен значительным колебаниям (табл. 4), что обусловлено его неоднородным строением. В частности, как видно из рисунка 7, а, в краевых частях минерала концентрируется Th и Nb, при том, что Ti и отчасти Y распределены равномерно.

*Эшенит*- (Y) встречен в двух случаях, в сростании с алланитом- (Ce) в виде сростка кристаллов размером до 50 мкм (см. рис. 3, а) и в сростании с ниобозешенитом- (Y) в виде слабоограненного кристалла размером до 20 мкм. Его химический состав, так же как и состав ниобозешенита- (Y)



**Рис. 6.** Микрофотографии ксенотима из терригенных пород (а — г) и базальтоидов (д) шатакского комплекса. Условные обозначения: xnt — ксенотим, zrn — циркон, msk — мусковит, ap — апатит, ab — альбит, hl — хлорит, mgt — магнетит, q — кварц.

**Fig. 6.** Microphotographs of xenotime from terrigenous rocks (a — г) and basalts (д) of the Shatak complex

Legend: xnt — xenotime, zrn — zircon, msk — muscovite, ap — apatite, ab — albite, hl — chlorite, mgt — magnetite, q — quartz.

**Таблица 2 Репрезентативная выборка химического состава монацита из магматических и терригенных пород шатакского комплекса (мас. %)**  
**Table 2 Representative samples of the chemical composition of monazite from igneous and terrigenous rocks of the Shatak complex (wt. %)**

№ обр.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO <sub>2</sub>	0.78	—	0.83	1.2	0.29	2.28	3.63	1.86	1.1	1.1	1.07
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	4.09	1.87	1.05	0.93	0.63
CaO	0.23	9.77	3.15	2.85	2.67	0.57	6.19	6.28	5.58	5.46	6.5
FeO	0.38	—	5.05	—	—	0.72	17.07	9.1	2.66	5.87	0.68
MgO	—	—	—	—	—	—	0.77	0.38	—	—	
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.08	13.31	18.56	9.17	10.55	13.25	21.62	22.16	24.89	23.56	15.89
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32.14	27.66	14.92	28.63	29.96	30.94	—	6.89		1.77	29.4
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.17	2.62	3.43	4.32	4.04	3.98	—	4.74	6.87	6.66	3.11
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.57	11.3	13.16	10.75	10.41	11.08	19.5	19.36	25.8	24.41	12
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.14	1.0	1.96	2.55	1.76	1.28	—	—	3.4	3.25	1.38
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.99	—	1.01	—	—	0.27	—	—	—	—	0.6
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	29.96	32.08	29.33	29.3	30.25	32.06	27.13	27.37	28.65	26.99	28.64
ThO <sub>2</sub>	—	—	5.0	—	—	3.15	—	—	—	—	
UO <sub>2</sub>	—	—	—	0.65	0.63	—	—	—	—	—	
PbO <sub>2</sub>	—	—	—	2.23	1.91	—	—	—	—	—	
SO <sub>3</sub>	—	—	—	1.2	1.25	—	—	—	—	—	
Сумма	98.44	97.74	96.4	92.85	93.72	99.58	100.0	100.01	100.00	100.00	99.9
Кристаллохимические коэффициенты											
Si	0.03	—	0.03	0.047	0.011	0.085	0.11	0.06	0.04	0.04	0.04
Al	—	—	—	—	—	—	0.14	0.07	0.04	0.04	0.03
Ca	0.01	0.36	0.13	0.120	0.112	0.023	0.19	0.22	0.21	0.20	0.25
Fe	0.01	—	0.16	—	—	0.023	0.42	0.25	0.08	0.17	0.02
Mg	—	—	—	—	—	—	0.03	0.02	—	—	
La	0.22	0.17	0.26	0.133	0.153	0.183	0.23	0.27	0.32	0.30	0.21
Ce	0.46	0.35	0.2	0.412	0.430	0.423	—	0.08		0.02	0.38
Pr	0.05	0.03	0.05	0.062	0.058	0.054	—	0.06	0.09	0.08	0.04
Nd	0.19	0.14	0.18	0.151	0.146	0.148	0.20	0.22	0.32	0.30	0.15
Sm	0.03	0.01	0.03	0.035	0.024	0.016	—	—	0.04	0.04	0.02
Gd	0.01	—	0.01	—	—	0.003	—	—	—	—	0.01
P	0.99	0.94	0.93	0.976	1.005	1.015	0.67	0.75	0.85	0.80	0.86
Th	—	—	0.04	—	—	0.027	—	—	—	—	—
U	—	—	—	0.006	0.005	—	—	—	—	—	—
Pb	—	—	—	0.022	0.019	—	—	—	—	—	—
S	—	—	—	0.035	0.037	—	—	—	—	—	—
O	4	4	4	4	4	4	3.4	3.6	3.8	3.7	3.8

Примечание. № 1–3 — риодациты, 4–6 — терригенные породы, 7–11 — базальты.  
 Note. № 1–3 — rhyodacites, 4–6 — terrigenous rocks, 7–11 — basalts.

**Таблица 3 Химический состав ксенотима- (Y) из базальтов и терригенных пород шатакского комплекса (мас. %)**  
**Table 3 Chemical composition of xenotime- (Y) from basalts and terrigenous rocks of the Shatak complex (wt. %)**

№ п/п	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO <sub>2</sub>	2.74	1.98	5.1	1.07	2.71	—	—	0.69	—
FeO	0.68	0.79	1.17	0.63	4.11	—	—	—	0.53
CaO	—	—	—	—	—	0.58	—	—	—
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	32.95	35.84	32.4	33.09	31.69	36.77	38.1	37.76	39.17
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50.5	48.81	49.2	51.48	47.55	41.86	41.55	39.95	46.14
Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	1.1	—	—
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	0.73	—	—	—
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	1.25	—	0.4	—
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	2.81	3.06	2.59	0.3
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.09	3.11	3.06	3.16	2.99	7.49	6.49	6.21	2.64
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.3	1.02	1.14	1.12	1.11	1.27	0.98	1.89	1.32
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.99	3.85	3.84	4.08	4.09	3.55	4.76	3.88	5.3
Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.67	0.54	—	0.67	0.81	—	—	—	—
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.75	2.49	2.62	2.66	2.37	2.44	3.57	2.74	3.96
ThO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	0.6	—	—	—
UO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	0.24	—	—	—
Сумма	98.67	98.43	98.53	97.96	97.43	99.59	99.61	96.11	99.36
Кристаллохимические коэффициенты									
Si	0.09	0.06	0.16	0.04	0.09	—	—	0.02	—
Fe	0.02	0.02	0.03	0.02	0.11	—	—	—	0.01
Ca	—	—	—	—	—	0.02	—	—	—
P	0.9	0.97	0.87	0.92	0.87	1.03	1.05	1.07	1.06
Y	0.87	0.84	0.83	0.9	0.82	0.75	0.74	0.71	0.79
Tb	—	—	—	—	—	—	0.01	—	—
Nd	—	—	—	—	—	0.01	—	—	—
Sm	—	—	—	—	—	0.01	—	0.00	—
Gd	—	—	—	—	—	0.03	0.03	0.03	0.00
Dy	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.08	0.07	0.07	0.03
Ho	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01
Er	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.05	0.04	0.05
Tm	0.01	0.01	0	0.01	0.01	—	—	—	—
Yb	0.03	0.02	0.03	0.03	0.02	0.02	0.04	0.03	0.04
O	4	4	4	4	4	4	4	4	4

Примечание. №1–5 — базальты, 6–11 — терригенные породы.  
 Note. №1–5 — basalts, 6–11 — terrigenous rocks.

**Таблица 4 Химический состав ниобозшенита- (Y), эшенита- (Y) и таленита из риодацитов шатакского комплекса (мас. %)**  
**Table 4 Chemical composition of nioboeschenite- (Y), eschenite- (Y), and talenite from rhyodacites of the Shatak complex (wt. %)**

№ п/п	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO <sub>2</sub>	1.14	0.84	4.77	0.82	4.79	7.85	30.14	32.72	31.11	31.44
TiO <sub>2</sub>	32.46	32.46	32.89	26.34	32.13	30.36	—	—	—	—
CaO	—	—	—	—	—	—	2.84	3.96	3.99	3.80
FeO	0.57	—	4.18	2.34	15.16	9.54	5.09	4.02	4.13	4.19
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.76	20.75	16.34	21.67	15.22	11.87	28.54	29.42	28.42	25.78
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	26.91	26.46	21.91	37.39	28.93	28.06	—	—	—	—
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.93
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	2.7	3.86	4.80	5.85
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	0.62	0.96	1.39	1.59
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.31	1.44	1.36	—	—	—	4.01	4.06	8.93	10.92
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.32	2.25	1.80	0.88	—	—	2.18	2.06	4.10	4.98
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.22	5.19	3.81	2.98	—	—	4.94	4.21	5.61	5.70
Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	1.24	—	—	—
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.22	4.89	3.50	4.29	—	—	7.75	6.97	5.50	4.81
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	1.11	0.98	2.03	—
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.74	1.75	1.40	2.01	—	—	2.03	2.02	—	—
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.88	0.75	—	1.36	—	—	0.86	1.07	—	—
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	2.00	—	—	2.05	—	—	—	—
ThO <sub>2</sub>	2.31	2.04	5.99	—	—	5.53	—	—	—	—
Сумма	98.84	98.82	99.95	100.08	96.23	95.26	94.05	96.31	100.01	99.99
Кристаллохимические коэффициенты										
Si	0.06	0.05	0.25	0.04	0.23	0.40	1.96	2.02	1.91	1.94
Ti	1.35	1.35	1.29	1.09	1.15	1.15	—	—	—	—
Ca	—	—	—	—	—	—	0.20	0.26	0.26	0.25
Fe	0.03	—	0.18	0.11	0.61	0.40	0.28	0.21	0.21	0.22
Y	0.58	0.61	0.45	0.63	0.39	0.32	0.98	0.97	0.93	0.85
Nb	0.67	0.66	0.52	0.93	0.62	0.64	—	—	—	—
La	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.02
Ce	—	—	—	—	—	—	0.06	0.09	0.11	0.13
Pr	—	—	—	—	—	—	0.01	0.02	0.03	0.04
Nd	0.03	0.03	0.03	—	—	—	0.09	0.09	0.20	0.24
Sm	0.04	0.04	0.03	0.02	—	—	0.04	0.04	0.09	0.11
Gd	0.10	0.10	0.07	0.05	—	—	0.11	0.09	0.11	0.12
Tb	—	—	—	—	—	—	0.03	—	—	—
Dy	0.07	0.09	0.06	0.08	—	—	0.16	0.14	0.11	0.10
Ho	—	—	—	—	—	—	0.02	0.02	0.04	—
Er	0.03	0.03	0.02	0.03	—	—	0.04	0.04	—	—
Yb	0.01	0.01	—	0.02	—	—	0.02	0.02	—	—
Ta	—	—	0.03	—	—	0.03	—	—	—	—
Th	0.03	0.03	0.07	—	—	0.06	—	—	—	—
O	6	6	6	6	6	6	7	7	7	7

Примечание. 1–4 — ниобозшенит- (Y), 5, 6 — эшенит- (Y), 7–10 — таленит.  
 Note. 1–4 — nioboeschenite- (Y), 5, 6 — eschenite- (Y), 7–10 — talenite.

подвержен значительным колебаниям (табл. 4), что обусловлено совершенным изоморфизмом между минералами и в нашем случае их разделение до некоторой степени становится условным.

*Таленит- (Dy)* впервые обнаружен на Южном Урале. Минерал в виде изометричных, слабоограниченных и ксеноморфных выделений установлен в тесном сростании с алланитом- (Ce) в ассоциации с хлоритом, титанитом, синхизитом и мусковитом (см. рис. 7, б), что особенно наглядно видно при съемке препарата в характеристических лучах.

*Таленит- (Nd)* впервые обнаружен на Южном Урале. Ранее близкий по составу минерал был описан на Приполярном Урале [Козырева и др., 2004]. В нашем случае таленит- (Nd) был обнаружен в ассоциации с алланитом- (Ce) и апатитом. Как видно из таблицы 4 химический состав таленита- (Dy) и таленита- (Nd) различаются в значительной степени. В частности, в талените- (Nd) отсутствуют значимые содержания  $\text{Er}_2\text{O}_3$  и  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  и в больших количествах присутствуют РЗЭ легкой и средней групп.

*Синхизит- (Ce)* встречается довольно часто в кислых разновидностях пород в виде ксеноморфных агрегатов размером до 100–150 мкм, которые замещают кристаллы алланита (см. рис. 7, в — д). При этом необходимо подчеркнуть, что в виде отдельных самостоятельных выделений синхизит не обнаружен. По химическому составу все минералы относятся к цериевой разновидности (в мас. %:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –0.26–4.08,  $\text{CaO}$  — 17.28–19.02,  $\text{FeO}$  — 0.38–2.41,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ –0.7–1.59,  $\text{La}_2\text{O}_3$ –11.0–14.52,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ –22.2–26.35,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ –2.4–2.95,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ –9.02–10.32,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ –1.23–2.28,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ –0.85–1.65, F — 5.05–7.5,  $\text{CO}_2$ –18.32–21.98) с практически постоянным количеством фтора.

Особый интерес представляют *оксифториды* (La, Ce), обнаруженные в контактовой зоне между метабазальтами и кварцевыми песчаниками Кузельгинской подсвиты (Kovalev et al, 2023). Непосредственная зона контакта сложена хлоритовыми породами с микробудинами кварц-хлоритового состава, в которых, кроме хлорита и кварца, установлены фторапатит, алланит, агрегаты титанита и наблюдается карбонатизация в виде единичных кристаллов и микропрожилков кальцита. Кроме того, ранее в этой зоне была описана сульфидно-селенидная минерализация, представленная халькопирит-борнитовой ассоциацией с халькозином, галенитом, молибденитом, бетехтинитом и гринокитом [Ковалев и др., 2017в].

Оксифториды представлены разноразмерными микроглобулярными образованиями приуроченными

ми к удлинённо-ксеноморфным шпироподобным зонам (пустотам?) (рис. 8). Иногда наблюдается обильная пропитка этим материалом краевых частей и трещин в деформированных кристаллах борнита (см. рис. 8, д, е). Относительно крупные (6–8 мкм) индивиды имеют изометричную, эллипсоидную, ксеноморфную, иногда слабо выраженную дипирамидальную форму. Из редкоземельных элементов в оксифторидах обнаружены La и Ce в переменных количествах. Особенности взаимосвязи между основными элементами оксифторидов выявляются при анализе серии бинарных диаграмм (рис. 9).

Между кислородом и фтором выявляется практически идеальная обратная зависимость с коэффициентом аппроксимации 0.99, которая может характеризовать процесс «окисления» флюоцерита- (La), через промежуточные соединения — (La, Ce)OF — до La — Ce оксида. Изоморфизм между кислородом и фтором подчеркивается обратной зависимостью между La и Ce с коэффициентом аппроксимации 0.59 (см. рис. 9). При этом на графиках O — Ce — F наблюдается прямая зависимость между O и Ce с коэффициентом аппроксимации 0.73 и обратная — между F и Ce с коэффициентом аппроксимации 0.76. В то же время значимые связи между O — La — F отсутствуют (коэффициент аппроксимации составляет 0.33).

Таким образом, в процессе формирования оксифторидов максимальная взаимосвязь между элементами характерна для O, F и Ce, в то время как поведение La характеризуется определенной бессистемностью. В общем виде формулу оксифторидов можно представить как  $(\text{La, Ce})\text{(O}_n\text{F}_m)_3$ . При этом F/O изменяется от 0.433 до 2.498, а La/Ce от 0.492 до 18.983. Стехиометрический состав обнаруженных оксифторидов обусловлен включением при расчетах в состав минералов Na, Si, Ca и Fe, которые могут представлять собой механические примеси. В таком случае для них характерна катионная нестехиометрия от 0.06 до 0.304 ф. к.

Генезис оксифторидной минерализации обусловлен региональным метаморфизмом пород шатакского комплекса. При реализации гидротермального процесса источником F, а возможно La и Ce являлось разложение фторапатита, нестабильного не только при гидротермальном метаморфизме [Harlov, 2015; Broom-Fendley et al, 2016], но и при гипергенезе [El Agami et al, 2005]. В условиях «переизбытка» кислорода за счет диссоциации воды формируются оксифториды, различия в химическом составе которых обусловлены

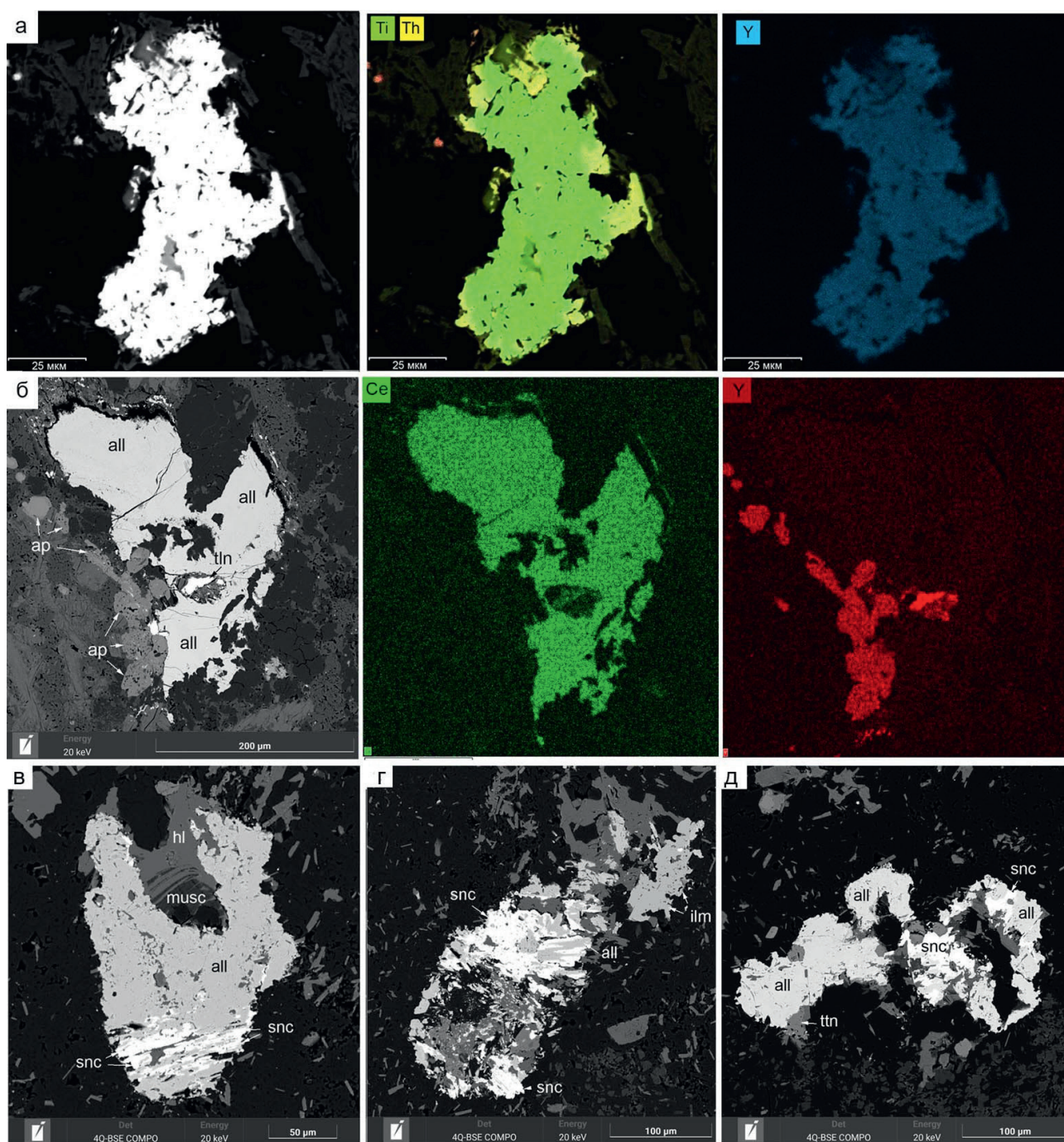


Рис. 7. Микрофотографии ниобезшинита- (Y) (а), таленита- (Dy) (б) и синхизита- (Ce) (в — д) в риолитах шатакского комплекса

Условные обозначения: tln — таленит, all — алланит, ap — апатит, snc — синхизит, musc — мусковит, ilm — ильменит.

Fig. 7. Microphotographs of niobeshinite- (Y) (a), talenite- (Dy) (б) and synchysite- (Ce) (в — д) in rhyolites of the Shatak complex

Legend: tln — talenite, all — allanite, ap — apatite, snc — synchysite, musc — muscovite, ilm — ilmenite.

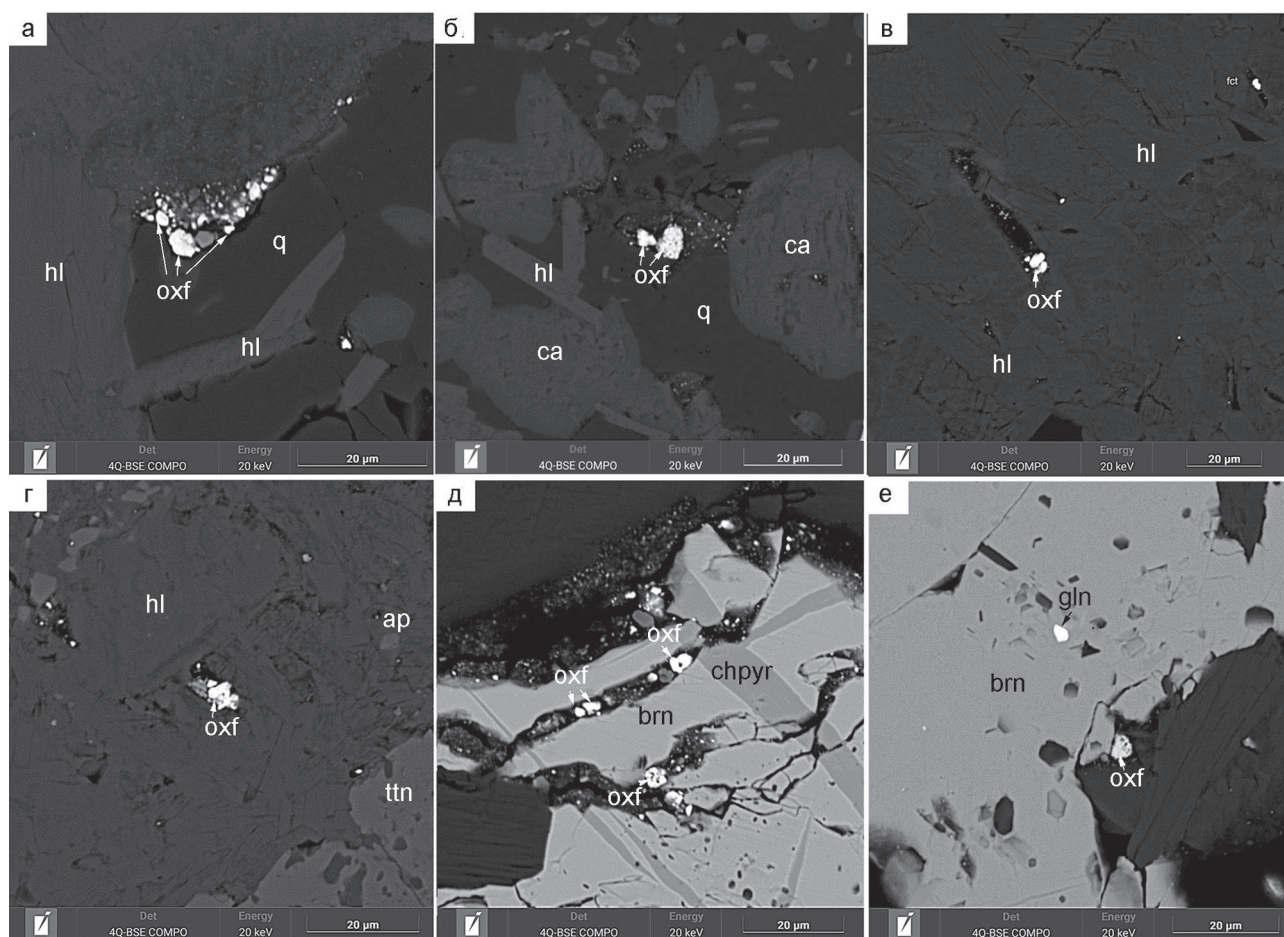
локальной неоднородностью содержаний основных компонентов в формирующихся микротрещинах.

Кроме РЗЭ-содержащего эпидота, охарактеризованного выше в породах комплекса установлен РЗЭ-содержащий фторапатит. Как известно апатит является одним из главных концентраторов всего ряда лантаноидов и иттрия в природе. В риодацитах апатит встречается повсеместно в виде призматических, короткостолбчатых и таблитчатых кристаллов, а также в виде агрегатов различной формы и размеров (см. рис. 10, а). Большая часть изученных минералов зональна, причем в центральных частях кристаллов фиксируются редкоземельные элементы, в то время как в краевых частях они не обнаружены. В отдельных случаях в апатите присутствуют включения монацита- (Ce)

и неидентифицированного силиката иттрия —  $(Y_{1.11}Dy_{0.15}Nd_{0.13}Gd_{0.10}Ce_{0.09}Sm_{0.07}Er_{0.04}Ca_{0.17}Fe_{0.14})_{\Sigma 2.00}(Si_{1.94}Ti_{0.03})_{\Sigma 1.97}O_{7.00}$ .

В базальтоидах фторапатит представлен мелкими кристаллами призматического габитуса, ксеноморфными выделениями либо агрегатами кристаллов с корродированной поверхностью в ассоциации с хлоритом (см. рис. 10, б). В единичных случаях в его составе установлены Ce (0.73–0.85 мас. %) и Nd (0.37 мас. %).

В терригенных породах фторапатит встречается в виде относительно крупных (до 200 мкм) выделений неправильной формы (см. рис. 10, в) либо в виде отдельных слабоограниченных кристаллов и их сростков, располагающихся в цементе. Как правило, РЗЭ в их составе отсутствуют.



**Рис. 8. Микрофотографии оксифторидов из пород шатакского комплекса**

Условные обозначения: oxf — оксифторид, hl — хлорит, ca — кальцит, ttn — титанит, ap — апатит, q — кварц, brn — борнит, chpy — халькопирит, gln — галенит.

**Fig. 8. Microphotographs of oxyfluorides from rocks of the Shatak complex**

Legend: oxf — oxyfluoride, hl — chlorite, ca — calcite, ttn — titanite, ap — apatite, q — quartz, brn — bornite, chpy — chalcopyrite, gln — galena.



Новообразованный фторапатит встречается в виде мелких кристалликов совместно с РЗЭ-содержащим эпидотом (см. рис. 4, б), который замещает неидентифицированные обломки. В этом случае в его составе установлены La, Ce и Nd.

Кроме собственных минералов редкоземельных элементов, в риодацитах был обнаружен оксид, состоящий из церия, лантана и железа

(см. рис. 10, г). Оксид представлен выделением шарообразной формы с диаметром около 13 мкм. В химическом составе преобладают Ce, La и Fe (мас. %:  $\text{SiO}_2$ —1.74–13.24,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ —6.78–0.55,  $\text{La}_2\text{O}_3$ —26.26–36.17,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ —38–55.21, FeO — 3.57–10.37, MgO — 1.37–2.95, CaO — 0.14–2.02,  $\text{K}_2\text{O}$  — 0.09–0.49). Наличие остальных элементов, по нашему мнению, является результатом «загрязнения»,

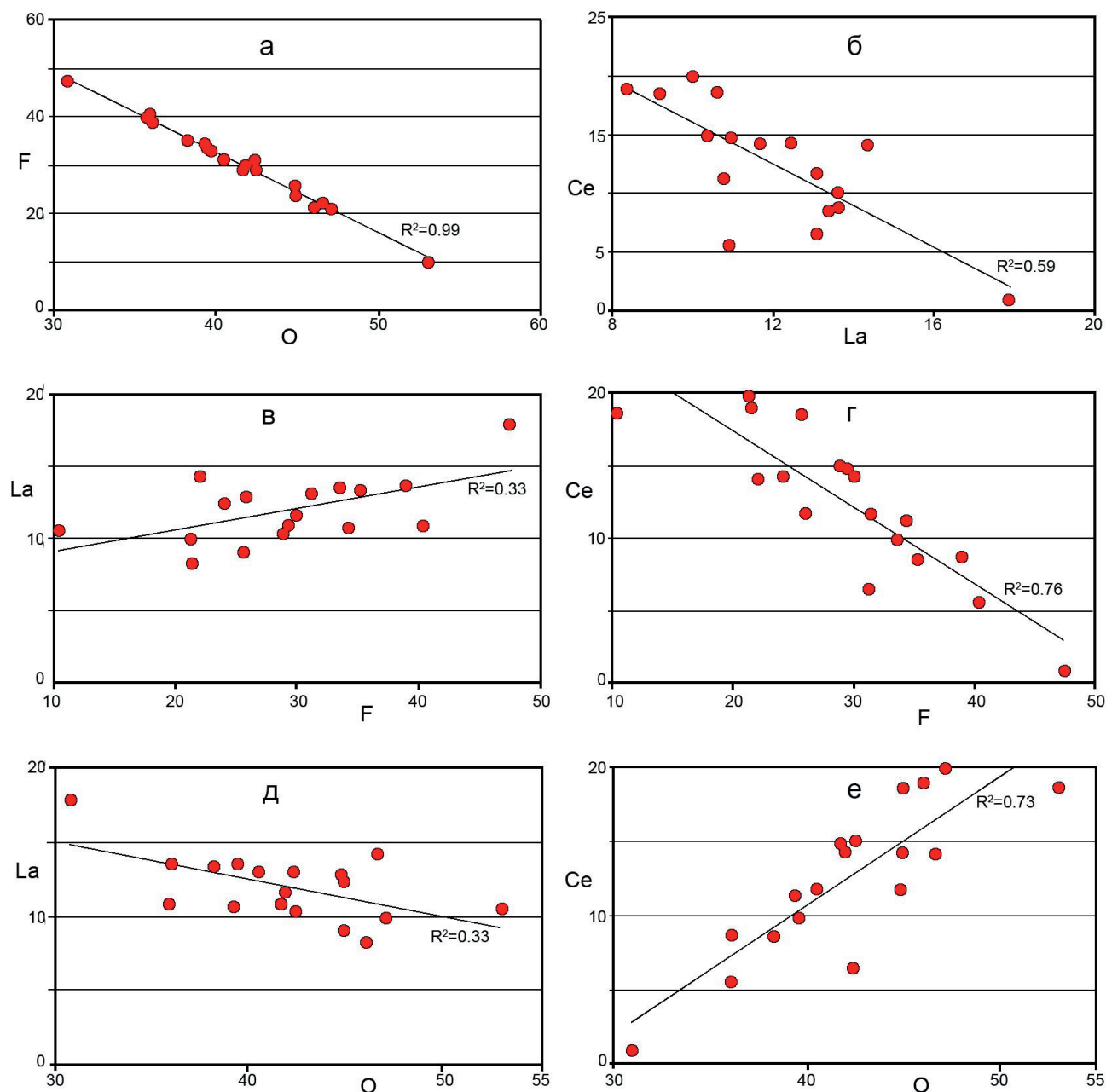
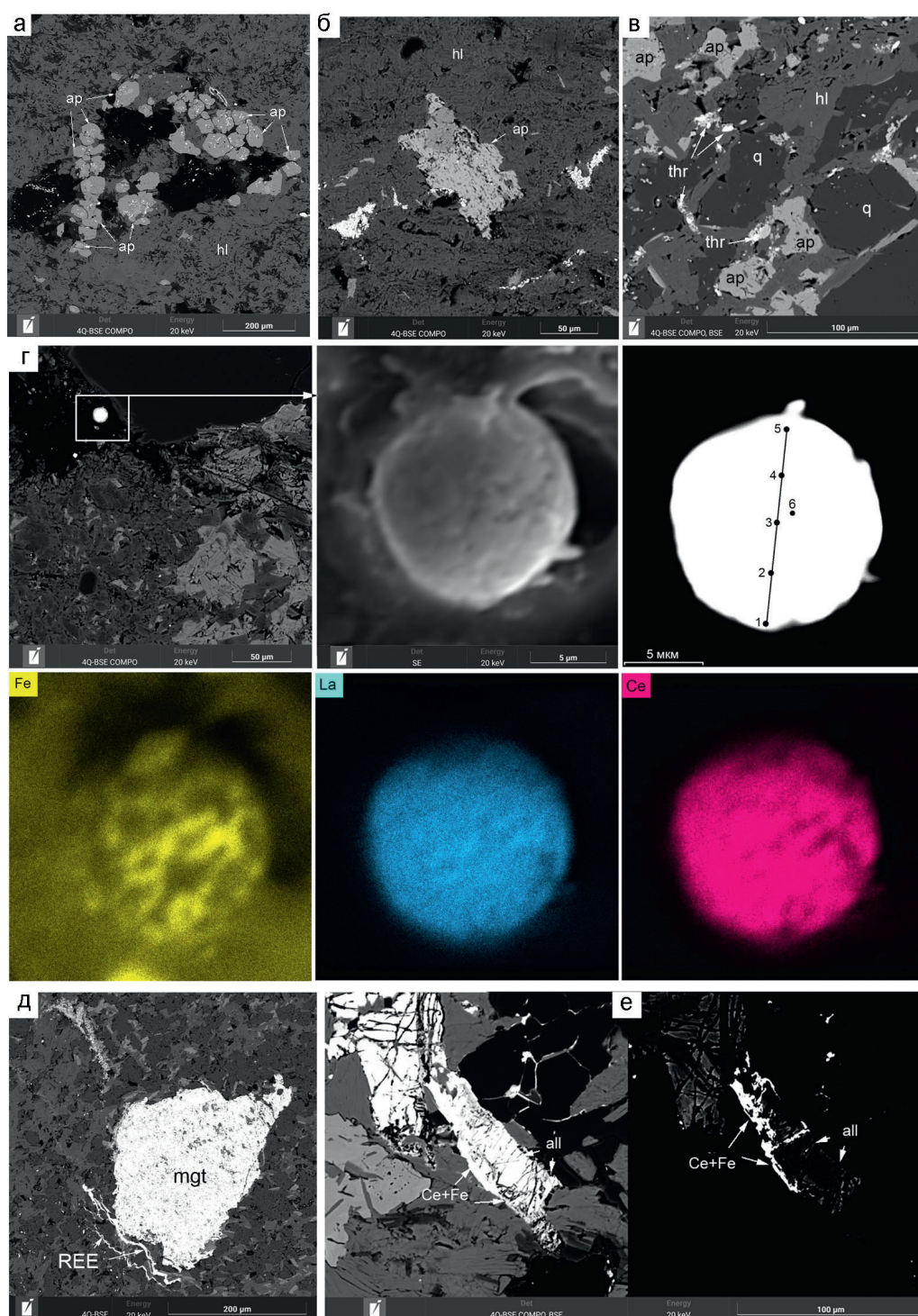


Рис. 9. Бинарные диаграммы (а — е) для элементов, входящих в состав оксифторидов из пород шатакского комплекса (ат. %). Пояснения в тексте. По [Kovalev et al, 2023]

Fig. 9. Binary diagrams (a — e) for the elements included in the composition of oxyfluorides from rocks of the Shatak complex (at. %). Explanations in the text. According to [Kovalev et al, 2023]



**Рис. 10.** Микрофотографии фторапатита, Ce — La — Fe оксида из риодацитов (г) с результатами съемки объекта в характеристических лучах Fe, Ce, La и неидентифицированных соединений (д, е) из конгломератов шатакского комплекса

Условные обозначения: а — риодациты, б — метабазаальтоиды, в — конгломераты.

**Fig. 10.** Microphotographs of fluorapatite, Ce — La — Fe oxide from rhyodacites (г) with the results of shooting the object in the characteristic rays of Fe, Ce, La and unidentified compounds (д, е) from conglomerates of the Shatak complex

Legend: а — rhyodacites, б — metabasaltoids, в — conglomerates.

что обусловлено технической стороной анализа, а именно: малым размером объекта изучения при диаметре пучка электронов  $\sim 3$  мкм. Это выражается в увеличении количества MgO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и отчасти CaO в краевых частях объекта, что является результатом захвата матрицы при анализе. Съемка в характеристических лучах (см. рис. 10, г) показала его неоднородное строение, обусловленное, в первую очередь неравномерным распределением железа.

### Обсуждение результатов

Несмотря на все разнообразие пород, составляющих шатакский комплекс, они объединяются общностью генезиса и рассматриваются, как уже

отмечалось выше, в составе единой свиты. В связи с этим, особенности их формирования и преобразования являются определяющими факторами для генезиса редкоземельной минерализации, которые зашифрованы в наличие определенных парагенезисов и минеральных ассоциаций, а также в химическом составе обнаруженных редкоземельных и РЗЭ-содержащих минералов.

Ранее нами было установлено, что по эпигенетическим минеральным парагенезисам, петро- и геохимическим особенностям среди пород шатакского комплекса выделяются производные субщелочного (пропилитизация, скарнирование — базальты, конгломераты), кислотно-щелочного (березитизация — терригенные породы), щелочного и кремнщелочного (серцитизация, калишпатизация, альбитизация —

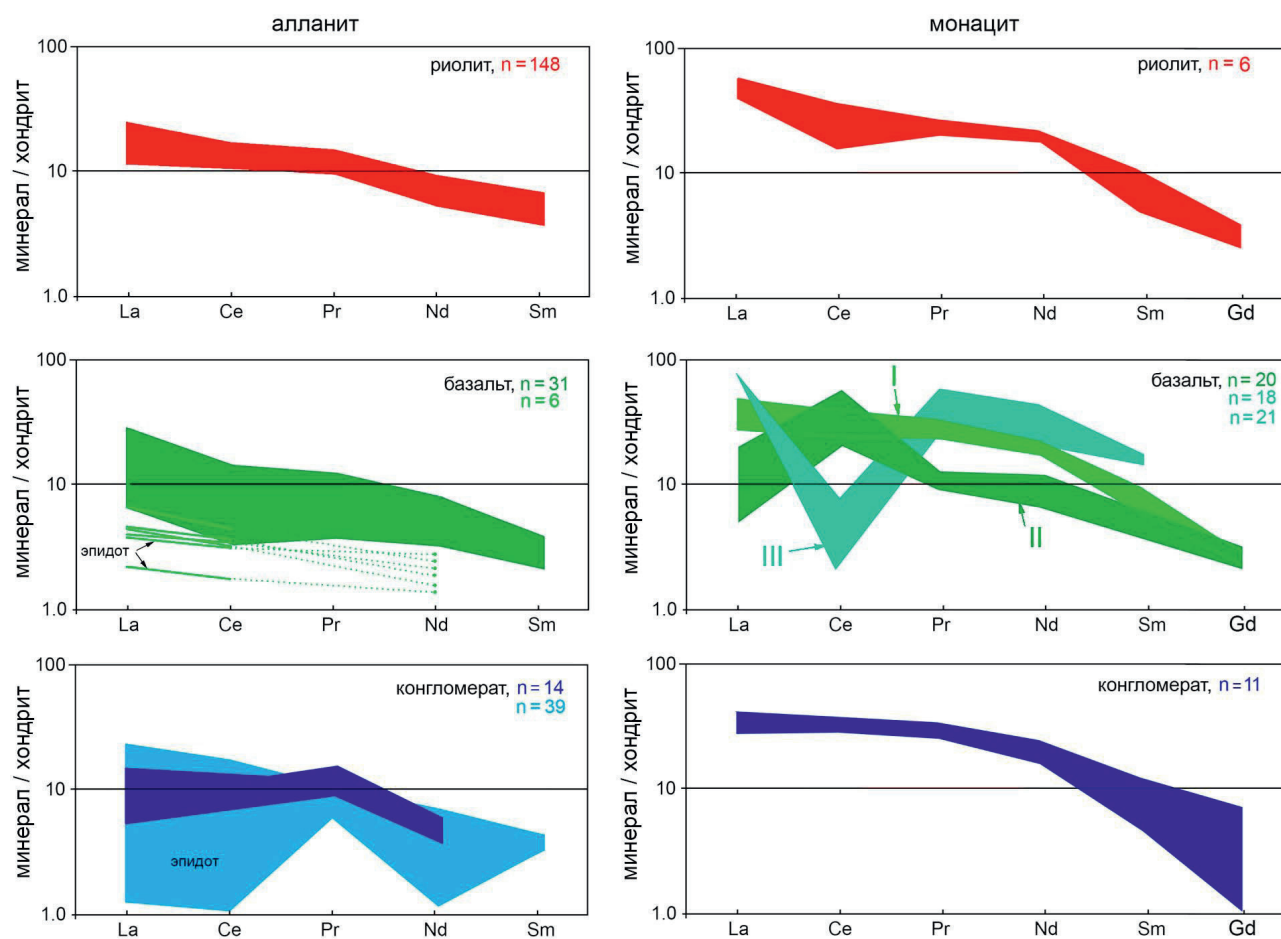


Рис. 11. Графики нормализованных содержаний РЗЭ в алланите- (Ce) + РЗЭ-содержащем эпидоте и монаците из пород шатакского комплекса

Условные обозначения: n — количество определений. Хондрит по [McDonough, Sun, 1995]. Пояснения в тексте.

Fig. 11. Graphs of normalized contents of rare earth elements in allanite- (Ce) + REE-containing epidote and monazite from rocks of the Shatak complex

Legend: n — number of definitions. Primitive mantle after [McDonough, Sun, 1995]. Explanations in the text.

риодациты) метасоматоза и кислотного выщелачивания (окварцевание — риодациты, базальты, терригенные породы) [Ковалев, Ковалев, 2020].

Сложная история формирования и преобразования пород комплекса во многом определяет условия и механизмы формирования редкоземельной минерализации. Самый распространенный минерал — алланит- (Ce) присутствует во всех разновидностях пород. Особенности его химического состава выявляются при анализе графиков нормализованных содержаний РЗЭ в минерале, построенных для каждой из разновидностей пород (рис. 11).

Полученные результаты сводятся к следующему:

— при значительном количестве определений химического состава алланита из кислых пород, для них характерен стабильно небольшой разброс значений всех элементов и отсутствие РЗЭ-содержащего эпидота;

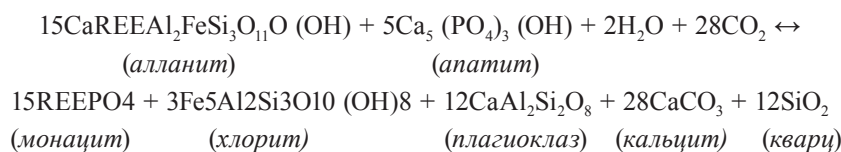
— графики, характеризующие алланит из базальтов и терригенных пород, в целом когерентны графику кислых разновидностей, но их поля в значительной степени расширяются за счет РЗЭ-содержащего эпидота и приобретают различные конфигурации, которые обусловлены особенностями минералообразующих процессов в каждом из петротипов пород.

Особенно наглядно эти различия фиксируются на диаграмме, предложенной И. Петриком с соавторами [Petrik et al, 1995], где точки химических анализов алланита из кислых пород группируются в локальное поле, в то время как точки составов ассоциации алланит+РЗЭ-содержащий эпидот из базальтов и терригенных пород образуют обширное поле, занимающее практически всю диаграмму (рис. 12). При этом необходимо подчеркнуть, что условия формирования алланита в риодацитах характеризовались низкой окисленностью железа. Расчеты выполненные с использованием программного продукта ILMAT [Lepage, 2003], подтвердили низкое парциальное давление кислорода при кристаллизации алланита риодацитов ( $\log fO_2$ —21.6 — -22.7, фигуративные точки располагаются в узком поле между NNO и QFM буферами), в то время как в конгломератах  $\log fO_2$  колеблется в пределах -10.4 — -16.8, а в базаль-

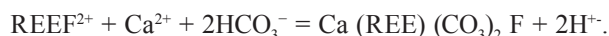
тах фиксируется максимальный разброс значений от -10.3 до 21.6.

Монацит также установлен во всех типах пород в переменных количествах. Конфигурация графиков нормализованных содержаний РЗЭ в монаците из риодацитов и терригенных пород близка между собой и к графику монацита-I из базальтов (см. рис. 11). В то же время графики монацита-II и монацита-III в значительной степени отличны как от первых, так и между собой. То есть в базальтах присутствуют три химически различных вида монацита, генезис которых различен. Еще одним существенным различием в составе РЗЭ-минерализации между риодацитами с одной стороны и базальтоидами и терригенными породами — с другой, заключается в том, что в первых концентратом тяжелой группы РЗЭ являются танталониобаты (эшинит- (Y) и ниобозешинит- (Y)) и таленит- (Y), тогда как во вторых — ксенотим- (Y).

Вопросам генезиса РЗЭ-минерализации в магматических породах кислого состава и метаморфических комплексах посвящена обширная литература [Boswell et al, 2003; Gieré, Sorensen, 2004; Janots et al, 2008; Spurgin et al, 2009; Anenburg et al, 2015; Budzyń et al, 2017 и др.]. Сложность реконструкции процессов редкоземельного минералообразования в породах шатакского комплекса обусловлена их разнородностью и многоэтапной историей формирования. Тем не менее отдельные этапы поддаются расшифровке. В риодацита выделить магматическую и метаморфогенную стадии редкоземельного минералообразования не представляется возможным. В то же время, анализ минеральных ассоциаций, охарактеризованный выше, позволяет утверждать, что парагенезисы алланит- (Ce) + таленит- (Nd) + РЗЭ-содержащий фторапатит и алланит- (Ce) + таленит- (Dy) + РЗЭ-содержащий фторапатит формировались одновременно в результате единого процесса. Связывание Р и Са во фторапатите приводит к тому, что монацит, как один из главных концентратов легкой группы РЗЭ в разнообразных породах Башкирского мегантиклинория [Ковалев и др., 2017б; Ковалев, Ковалев, 2020], в кислых разновидностях пород распространен в очень ограниченном количестве. Его формирование, вероятнее всего, обусловлено метаморфизмом по реакции [Wing et al, 2003]:



Процесс замещения алланита фторкарбонатами РЗЭ (синхизитом в частности) описан в достаточном количестве публикаций [Littlejohn, 1981; Lira, Ripley, 1990; Gieré, Sorensen, 2004]. В нашем случае он, вероятнее всего, реализуется на этой же стадии по реакции [Alles et al, 2019]:



Кроме того, необходимо подчеркнуть, что большое значение при формировании РЗЭ-минерализации имеет состав среды минералообразования. В частности, Б. Будзинь с соавторами при экспериментальном исследовании стабильности фаз в системах монацит- (Ce) — фторапатит — алланит- (Ce) и ксенотим- (Y) — (Y, HREE) — богатый фторапатит- (Y, HREE) — богатый эпидот было установлено, что большая роль при расширении полей существования отдельных минералов из исследованных парагенезисов имеет  $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}$ . Было установлено, что высокая активность Ca (оценочное объемное отношение  $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}$  13.3) способствовало образованию богатого РЗЭ эпидота, алланита- (Ce), богатого РЗЭ фторапатита и фторкальциобритолита за счет монацита- (Ce). Напротив, объемное  $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O} \sim 1.0$  предотвратило образование богатого РЗЭ эпидота и алланита- (Ce). В риодацитах шатакского комплекса  $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}$  составляет: среднее 0.75 при разбросе значений от 0.11 до 1.89, в базальтах кузьелгинской подсветы — 13.47; 3.86–23.84, в базальтах каранской подсветы — 4.4; 1.37–13.89, в сланцах 3.79; 0.2–17.0 и в конгломератах — 4.74; 2.81–6.02, соответственно, что объясняет отсутствие РЗЭ-содержащего эпидота в риодацитах.

Процессы РЗЭ-минералообразования в метаморфизованных базальтоидах и терригенных породах также многообразны и многофакторны и в рамках данной работы могут быть охарактеризованы лишь в обобщенном виде. Анализ всей совокупности приведенного выше материала свидетельствует, что важнейшими факторами, определяющими видовое разнообразие РЗЭ-минерализации в этих типах пород являются метаморфизм и химический состав среды минералообразования.

Одним из информативных минералов, характеризующих степень метаморфизма является хлорит. На рисунке 12, б изображена диаграмма  $T^\circ\text{C} - \text{Mg}$  (ф. к.) для хлорита из пород шатакского комплекса, из анализа которой следует, что хлориты магматических пород объединяются в два четко выраженных поля. Для кислых разновидно-

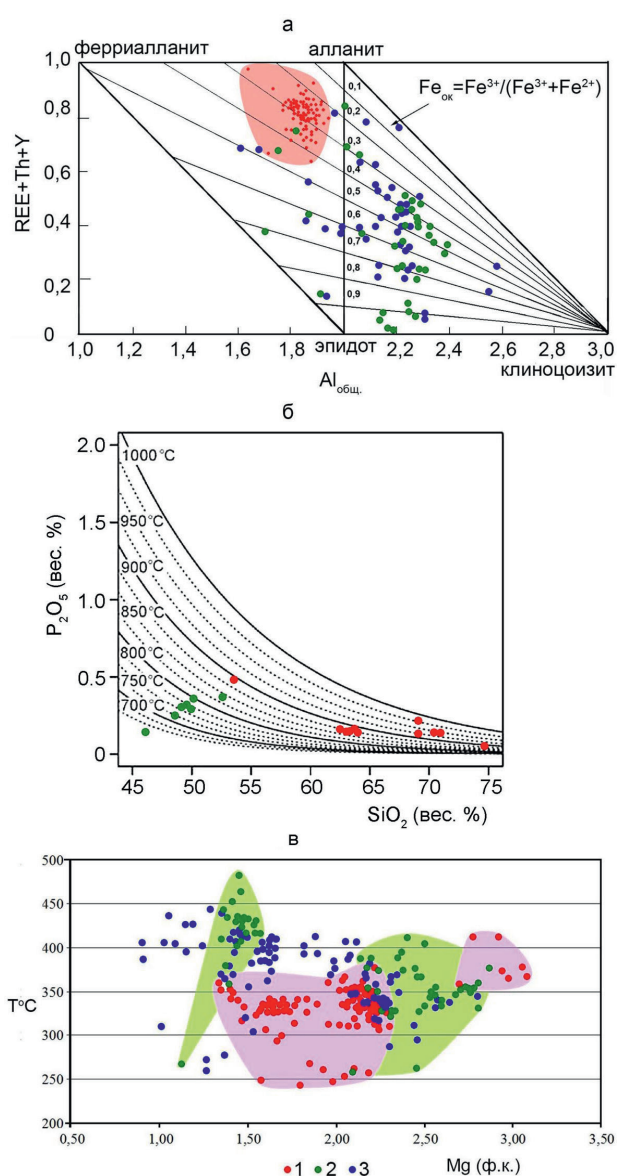


Рис. 12. Диаграммы  $\text{Al}_{\text{общ}} - \text{REE}+\text{Th}+\text{Y}$  по [Petrik et al, 1995] для алланита и  $T^\circ\text{C} - \text{Mg}$  (ф. к.) для хлорита из пород шатакского комплекса

Условные обозначения: 1 — риодациты, 2 — базальты, 3 — терригенные породы.

Fig. 12.  $\text{Al}_{\text{total}} - \text{REE}+\text{Th}+\text{Y}$  diagrams according to [Petrik et al, 1995] for allanite and  $T^\circ\text{C} - \text{Mg}$  (f. c.) for chlorite from rocks of the Shatak complex

Legend: 1 — rhyodacites, 2 — basalts, 3 — terrigenous rocks.

стей «высокомагнезиальное» поле характеризует хлоритизацию биотита, а «низкомагнезиальное» — основной этап хлоритизации пород в целом. В метабазальтах ситуация несколько сложнее. Можно предположить, что «высокомагнезиальное» поле характеризует хлоритизацию клинопироксена, а «низкомагнезиальное» высокотемпературное —

максимальный температурный интервал процесса пропилитизации. При этом необходимо подчеркнуть, что хлориты терригенных пород «объединяют» все выделенные поля, свидетельствуя о том, что процесс метаморфического изменения комплекса в целом был единым, но вещественная составляющая пород оказывает определяющее влияние на состав образующихся минералов.

Яркими примерами локальности процессов редкоземельного минералообразования в зависимости от химизма среды служат описанные выше: оксифториды из зоны контакта между базальтоидами и кварцевыми песчаниками; танталониобаты в риодацитах и ксенотим в базальтах и терригенных породах; монацит- (La) и монацит- (Nd), замещающие алланит в метабазальтах не встречающиеся в других разновидностях пород; циркон, выступающий в качестве концентратора тяжелой группы РЗЭ установлен только в терригенных породах.

Таким образом, охарактеризованное выше видовое разнообразие редкоземельных минералов и особенности их химического состава делают шатакский вулканогенно-осадочный комплекс уникальным объектом для изучения процессов РЗЭ-минералообразования в разнообразных петротипах пород, сформировавшихся в единой геотектонической обстановке и объединенных общими термобарическими параметрами метаморфизма.

### Выводы

1. В результате детального изучения минералогии магматических и терригенных пород шатакского комплекса были обнаружены многочисленные редкоземельные минералы: алланит- (Ce), монацит- (Ce), монацит- (La), монацит- (Nd), ниобозинит- (Y), эшинит- (Y), таленит- (Nd), таленит- (Dy), синхизит- (Ce), Ce — La — Fe оксид, церит и неидентифицированные соединения: силикат иттрия, силикат церия, соединение Ce — Fe, а также РЗЭ-содержащие минералы: эпидот и фторапатит.

2. В вулканогенно-осадочных породах шатакского комплекса впервые в мировой литературе описана оксифторидная — (La, Ce)  $(O_n F_m)_3$  минерализация, представленная соединениями переменного состава, образующими изоморфный ряд: трифторид (La, Ce)F<sub>3</sub> — оксифторид (La, Ce)OF — оксид (La, Ce)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

3. Впервые на Южном Урале в риодацитах шатакского комплекса описаны ниобозинит- (Y), эшинит- (Y) и таленит- (Dy).

4. Условия и характер метаморфизма и химизма среды минералообразования являются определяющими факторами при формировании редкоземельной минерализации.

5. Видовое разнообразие РЗЭ минералов и особенности их химического состава делают шатакский вулканогенно-осадочный комплекс уникальным объектом для изучения процессов редкоземельного минералообразования в разнообразных петротипах пород, сформировавшихся в единой геотектонической обстановке и объединенных общими термобарическими параметрами метаморфизма.

### Список литературы

Алексеев А. А., Тимофеева Е. А. Редкоземельно-фосфатная минерализация в метатерригенных толщах рифея Башкирского мегантиклинория // Геологический сборник. 2007. № 6. С. 251–257. [http://ig.ufaras.ru/File/E2007/30\\_01\\_07.pdf](http://ig.ufaras.ru/File/E2007/30_01_07.pdf)

Беккер Ю. Р. Литологические особенности олигомиковых пород девона алмазоносных районов Южного Урала // Сборник статей: Геология и полезные ископаемые Урала и Тургая. Л.: ВСЕГЕИ, 1960. С. 73–102.

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

Кобяшев Ю. С., Никандров С. Н., Вализер П. М. Минералы Ильменских гор. Миасс: ИГЗ УрО РАН, 2000. 119 с.

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

Ковалев С. Г., Высоцкий С. И., Ковалев С. С., Котляров В. А. Сульфидно-селенидная минерализация в вулканогенно-осадочных породах Шатакского комплекса (Башкирский мегантиклинорий) // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2017 в. 7 (271). С. 21–27.

Ковалев С. Г., Высоцкий С. И., Пучков В. Н. Первые находки парагенетической Th-РЗЭ-минерализации в докембрийских породах Шатакского комплекса (Южный Урал) // ДАН. 2017а. 476 (5). С. 547–552. <https://doi.org/10.7868/s0869565217290151>

Ковалев С. Г., Ковалев С. С. Минералообразующие процессы в вулканогенно-осадочных породах Шатакского комплекса (Южный Урал) // Геологический вестник. 2020. № 3. С. 27–46. [http://geolvestnik.ru/volumes/2020\\_03/2020\\_03\\_02/](http://geolvestnik.ru/volumes/2020_03/2020_03_02/)

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

Ковалев С. Г., Ковалев С. С., Шарипова А. А. Первые данные о редкоземельной минерализации в кислых разновидностях пород шатакского комплекса (Южный Урал)

// Литосфера. 2023. 23 (5). С. 910–929. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2023-23-5-910-929>

Козырева И. В., Швецова И. В., Попова Т. Н. Находка Nd-галенита на Приполярном Урале // Вестник КомиНЦ. 2004. № 6. С. 2–3.

Кривовичев В. Г., Гульбин Ю. Л. Рекомендации по расчету и представлению формул минералов по данным химических анализов // Записки РМО. 2022. CLI (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>

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. 65 (1). С. 121–145. <https://doi.org/10.21638/spbu07.2020.107>

Орлова М. Т. Акцессорные минералы древних немых толщ западного склона Южного Урала // Геология и полезные ископаемые Урала. Л.: ВСЕГЕИ, 1960. С. 31–43.

Рассомахин М. А., Касаткин А. В. Дополнения к кадастру минералов Ильменских гор // Минералогия. 2020. 6 (2). <https://doi.org/10.35597/2313-545x-2020-6-2-2>

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. 18 (4). С. 402–433. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=15142589>

Скублов С. Г., Марин Ю. Б., Галанкина О. Л., Симакин С. Г., Мыскова Т. А., Астафьев Б. Ю. Первая находка аномально (Y+REE) — обогащенных цирконов в породах Балтийского щита // ДАН. 2011. 441 (6). С. 792–799.

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

Alles J., Ploch A. M., Schirmer T., Nolte N., Liessmann W., Lehmann B. Rare-earth-element enrichment in post-Variscan polymetallic vein systems of the Harz Mountains, Germany // Miner. Depos. 2019. 54 (2). P. 307–328. <https://doi.org/10.1007/s00126-018-0847-8>

Anenburg M., Katzir Y., Rhede D., Jöns N., Bach W. Rare earth element evolution and migration in plagiogranites: a record preserved in epidote and allanite of the Troodos ophiolite // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2015. 169 (3). DOI: 10.1007/s00410-015-1114-y

Boswell A., Wing J. M., Ferry T., Harrison M. Prograde destruction and formation of monazite and allanite during contact and regional metamorphism of pelites: petrology and geochronology // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2003. 145 (2). P. 228–250. <https://doi.org/10.1007/s00410-03-0446-1>

Broom-Fendley S., Styles M. T., Appleton J. D., Gunn G., Walli F. Evidence for dissolution-reprecipitation of apatite and preferential LREE mobility in carbonatite-derived late-stage hydrothermal processes // American Mineralogist. 2016. 101 (3). P. 596–611. <https://doi.org/10.2138/am-2016-5502ccby>

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 // Mineralogy and Petrology. 2017. 111 (2). P. 183–217. <https://doi.org/10.1007/s00710-016-0464-0>

El Agami N. L., Abd El Wahed A. A., Haroun Y. S. Apatite alteration and its relation to REE fractionation and U-mineralization, a case study of Western Desert and Sinai, Egypt // The fourth international Conference on the Geology of Africa. 2005. № 1. P. 131–153.

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. № 211. P. 237–260. <https://doi.org/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. № 56. P. 431–493.

Harley S. L., Kelly N. M., Moller A. Zircon behaviour and the thermal histories of mountain chains // Elements. 2007. 3 (1). P. 25–30. <https://doi.org/10.2113/gselements.3.1.25>

Harlov D. E. Apatite: a fingerprint for metasomatic processes // Elements. 2015. 11 (3). P. 171–176. <https://doi.org/10.2113/gselements.11.3.171>

Hay D. C. and Dempster T. J. Zircon Behaviour during Low-temperature Metamorphism // Journal of Petrology. 2009. 50 (4). P. 571–589. <https://doi.org/10.1093/petrology/egp011>

Hoskin P. W. O. The Composition of Zircon and Igneous and Metamorphic Petrogenesis // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2003. 53 (1). P. 27–62. <https://doi.org/10.2113/0530027>

Janots E., Engi M., Berger A., Allaz J., Schwarz J.-O., Spandler C. Prograde metamorphic sequence of REE minerals in pelitic rocks of the Central Alps: implications for allanite-monzite-xenotime phase relations from 250 to 610°C // Journal of Metamorphic Geology. 2008. 26 (5). P. 509–526. <https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.2008.00774.x>

Kohn M. J., Malloy M. A. Formation of monazite via prograde metamorphic reactions among common silicates: Implications for age determinations // Geochim. Cosmochim. Acta. 2004. 68 (1). P. 101–113. [https://doi.org/10.1016/s0016-7037\(03\)00258-8](https://doi.org/10.1016/s0016-7037(03)00258-8)

Kovalev S. G., Kovalev S. S., Sharipova A. A. Oxyfluorides of Rare-Earth Elements in the Rocks of the Shatak Formation (Southern Urals) // Minerals. 2023. № 13. P. 935. <https://doi.org/10.3390/min13070935>

Lepage L. D. ILMAT: an excel worksheet for ilmenite-magnetite geothermometry and geobarometry //

Computers & Geosciences. 2003. 29 (5). P. 673–678. [https://doi.org/10.1016/s0098-3004\(03\)00042-6](https://doi.org/10.1016/s0098-3004(03)00042-6)

Lira R., Ripley E. Fluid inclusion studies of the Rodeo de Los Molles REE and Th deposit, Las Chacras Batholith, Central Argentina // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1990. 54 (3). P. 663–671. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90362-o](https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90362-o)

Littlejohn A. L. Alteration products of accessory allanite in radioactive granites from the Canadian shield // *Geological Survey of Canada, Ottawa, Ontario*, 1981. P. 95–104. <https://doi.org/10.4095/119319>

McDonough W. F., Sun S. S. Composition of the Earth // *Chemical Geology*. 1995. 120 (3–4). P. 223–253. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)00140-4](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)00140-4)

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. 46 (2). P. 79–94. <http://www.geologicacarthica.com/browse-journal/archive-1950-1996/46-2>

Rudnick R. L., Gao S. Composition of the Continental Crust. *Treatise on Geochemistry*, 2003. P. 1–64. <https://doi.org/10.1016/b0-08-043751-6/03016-4>

Snachev A. V., Panteleeva A. V., Rassomahin M. A. Rare-earth minerals in carbonaceous shale of the Kumak gold deposit, South Urals, Russia // *Eurasian Mining*. 2023. №2. P. 3–8. DOI: 10.17580/em. 2023.02.01

Spurgin S., Selbekk R. S., Lundmark A. M. Mineralogy and geological setting of allanite-(Ce) — pegmatites in western Hurrungane, Jotun Nappe Complex, Norway: an EMP and ID-TIMS study // *Norsk Geologisk Tidsskrift*. 2009. 89 (341):356. Trondheim, ISSN 029-196X. [https://www.researchgate.net/publication/255995212\\_Mineralogy\\_and\\_geological\\_setting\\_of\\_allanite-Ce-pegmatites\\_in\\_western\\_Hurrungane\\_Jotun\\_Nappe\\_Complex\\_Norway\\_An\\_EMP\\_and\\_ID-TIMS\\_study](https://www.researchgate.net/publication/255995212_Mineralogy_and_geological_setting_of_allanite-Ce-pegmatites_in_western_Hurrungane_Jotun_Nappe_Complex_Norway_An_EMP_and_ID-TIMS_study)

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. 25 (4). P. 401–421. <https://doi.org/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. 145. P. 228–250. <https://doi.org/10.1007/S00410-003-0446-1>

## References

Alekseev A. A., Timofeeva E. A. (2007). Redkozemel'no-fosfatnaya mineralizatsiya v metaterrigenykh tolshchakh rifeya Bashkirskogo megantiklinoriya [Rare-earth-phosphate mineralization in metaterrigenous strata of the Riphean Bashkir meganticlinorium]. *Geological collection*, 6, 251–257. (In Russian). [http://ig.ufaras.ru/File/E2007/30\\_01\\_07.pdf](http://ig.ufaras.ru/File/E2007/30_01_07.pdf)

Becker Yu. R. (1960). Litologicheskie osobennosti oligo-miktovykh porod devona almazonosnykh raionov Yuzhnogo Urala [Lithological features of Devonian oligomictic rocks in

the diamondiferous regions of the Southern Urals]. *Geology and minerals of the Urals and Turgay*. L.: VSEGEI, 73–102. (In Russian).

Bulakh A. G. (1967). *Rukovodstvo i tablitsy dlya rascheta formul mineralov* [Guidelines and tables for calculating mineral formulas]. Moscow: Nedra, 141 p. (In Russian).

Kobyashev Yu. S., Nikandrov S. N., Valizer P. M. (2000). *Mineraly Il'menskikh gor* [Minerals of the Ilmensky mountains]. Miass: IGZ UB RAN, 119 p. (In Russian).

Kovalev S. G., Vysotsky S. I., Kovalev S. S. (2018). Model' obrazovaniya magmatischenkikh porod Shatakского kompleksa [Model of formation of igneous rocks of the Shatak complex]. *Geologicheskii vestnik*, 2, 3–13. (In Russian). <http://doi.org/10.31084/2619-0087/2018-2-1>

Kovalev S. G., Vysotsky S. I., Kovalev S. S., Kotlyarov V. A. (2017b). Sul'fidno-selenidnaya mineralizatsiya v vulkanogenno-osadochnykh porodakh Shatakского kompleksa (Bashkirskii megantiklinorii) [Sulfide-selenide mineralization in volcanic-sedimentary rocks of the Shatak complex (Bashkir meganticlinorium)]. *Vestnik IG Komi Scientific Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences*, 7 (271), 21–27. (In Russian).

Kovalev S. G., Vysotsky S. I., Puchkov V. N. (2017a). Pervye nakhodki parageneticheskoi Th-RZE-mineralizatsii v dokembriiskikh porodakh Shatakского kompleksa (Yuzhnyi Ural) [First findings of paragenetic Th-REE mineralization in Precambrian rocks of the Shatak complex (Southern Urals)]. *DAN*, 476 (5), 547–552. (In Russian). DOI: 10.7868/s0869565217290151

Kovalev S. G., Kovalev S. S. (2020). Mineraloobrazuyushchie protsessy v vulkanogenno-osadochnykh porodakh Shatakского kompleksa (Yuzhnyi Ural) [Mineral-forming processes in volcanic-sedimentary rocks of the Shatak complex (Southern Urals)]. *Geologicheskii vestnik*, 3, 27–46. (In Russian). [http://geolvestnik.ru/volumes/2020\\_03/2020\\_03\\_02/](http://geolvestnik.ru/volumes/2020_03/2020_03_02/)

Kovalev S. G., Kovalev S. S., Vysotsky S. I. (2017c). Th — REE mineralizatsiya v dokembriiskikh porodakh Bashkirskogo megantiklinoriya: vidovoe raznoobrazie i genesis [Th — REE mineralization in Precambrian rocks of the Bashkir meganticlinorium: species diversity and genesis]. *Notes of the Russian Mineralogical Society*, 5, 59–79. (In Russian).

Kovalev S. G., Kovalev S. S., Sharipova A. A. (2023). Pervye dannye o redkozemel'noi mineralizatsii v kislykh raznovidnostyakh porod shatakского kompleksa (Yuzhnyi Ural) [First data on rare earth mineralization in acidic rock varieties of the Shatak complex (Southern Urals)]. *Lithosphere*. 23 (5), 910–929. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2023-23-5-910-929>

Kozyreva I. V., Shvetsova I. V., Popova T. N. (2004). Nakhodka Nd-talenita na Pripolyarnom Urale [Finding of Nd-talena in the Subpolar Urals]. *Vestnik KomiNTs*, 6, 2–3. (In Russian).

Krivovichev V. G., Gulbin Yu. L. (2022). Rekomendatsii po raschetu i predstavleniyu formul mineralov po dannym khimicheskikh analizov [Recommendations for the calculation and presentation of formulas of minerals according to chemical analyzes]. *RMO Notes*, CLI (1), 114–124. (In Russian).



- Kuleshevich L. V., Dmitrieva A. V. (2012). Mineraly i istochniki redkozemel'nykh elementov v Karelii [Minerals and sources of rare earth elements in Karelia]. *Scientific notes of Petrozavodsk State University. Earth Sciences.*, 4, 62–66. (In Russian). <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17774393>
- Maslov A. V., Gareev E. Z., Podkovyrov V. N., Kovalev S. G. (2020). Litogeokhimiya oblomochnykh porod mashakskoi svity (zapadniy sklon Yuzhnogo Urala): v poiskakh «kamuflirovannoi» piroklastiki [Lithochemistry of clastic rocks of the Mashakskaya suite (western slope of the Southern Urals): in search of “camouflaged” pyroclastics]. *Bulletin of St. Petersburg University. Earth Sciences*, 65 (1), 121–145. (In Russian). DOI: 10.21638/spbu07.2020.107
- Orlova M. T. (1960). Aktsessornye mineraly drevnykh nemykh tolshch zapadnogo sklona Yuzhnogo Urala [Accessory minerals of ancient silent strata of the western slope of the Southern Urals]. *Geology and minerals of the Urals*. L.: VSEGEI, 31–43. (In Russian).
- Rassomahin M. A., Kasatkin A. V. (2020). Dopolneniya k kadastru mineralov Il'menskikh gor [Additions to the cadastre of minerals of the Ilmensky mountains]. *Mineralogy*, 6 (2). (In Russian). <https://doi.org/10.35597/2313-545x-2020-6-2-2>
- Savko K. A., Korish E. Kh., Pilyugin S. M., Polyakova T. N. (2010). Fazovye rovnovesiya redkozemel'nykh mineralov pri metamorfizme uglerodistykh slantsev Tim-Yastrebovskoi struktury, Voronezhskii kristallicheskiy massiv [Phase equilibria of rare-earth minerals during the metamorphism of carbonaceous shales of the Tim-Yastrebovskaya structure, Voronezh crystalline massif]. *Petrology*, 18 (4), 402–433. (In Russian). <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=15142589>
- Skublov S. G., Marin Yu. B., Galankina O. L., Simakin S. G., Myskova T. A., Astafiev B. Yu. (2011). Pervaya nakhodka anomal'no (Y+REE) — obogashchennykh tsirkonov v porodakh Baltiiskogo shchita [The first find of anomalously (Y+REE) — enriched zircons in rocks of the Baltic Shield]. *DAN*, 441 (6), 792–799. (In Russian).
- Fedotova A. A., Bibikova E. V., Simakin S. G. (2008). Geokhimiya tsirkona (dannye ionnogo mikrosonda) kak indikator genezisa minerala pri geokhronologicheskikh issledovaniyakh [Geochemistry of zircon (data of an ion microprobe) as an indicator of the genesis of a mineral in geochronological studies]. *Geochemistry*, 9, 980–997. (In Russian).
- Alles J., Ploch A. M., Schirmer T., Nolte N., Liessmann W., Lehmann B. (2019). Rare-earth-element enrichment in post-Variscan polymetallic vein systems of the Harz Mountains, Germany. *Miner. Depos.*, 54 (2), 307–328. <https://doi.org/10.1007/s00126-018-0847-8>
- 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. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 169 (3). <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. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 145 (2), 228–250. <https://doi.org/10.1007/s00410-003-0446-1>
- Broom-Fendley S., Styles M. T., Appleton J. D., Gunn G., Walli F. (2016). Evidence for dissolution-reprecipitation of apatite and preferential LREE mobility in carbonatite-derived late-stage hydrothermal processes. *American Mineralogist*, 101 (3), 596–611. DOI: 10.2138/am-2016-5502ccby
- Budzyń B., Harlov D. E., Kozub-Budzyń G. A., Majka J. (2017). 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. *Mineralogy and Petrology*, 111 (2), 183–217. <https://doi.org/10.1007/s00710-016-0464-0>
- El Agami N. L., Abd El Wahed A. A., Haroun Y. S. (2005). Apatite alteration and its relation to REE fractionation and u-mineralization, a case study of Western Desert and Sinai, Egypt. *The fourth international Conference on the Geology of Africa*, 1, 131–153.
- 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, 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. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 56, 431–493.
- Harley S. L., Kelly N. M., Moller A. (2007). Zircon behaviour and the thermal histories of mountain chains. *Elements*, 3 (1), 25–30. <https://doi.org/10.2113/gselements.3.1.25>
- Harlov D. E. (2015). Apatite: a fingerprint for metasomatic processes. *Elements*, 11 (3), 171–176. <https://doi.org/10.2113/gselements.11.3.171>
- Hay D. C. and Dempster T. J. (2009). Zircon Behaviour during Low-temperature Metamorphism. *Journal of Petrology*, 50 (4), 571–589. <https://doi.org/10.1093/petrology/egp011>
- Hoskin P. W. O. (2003). The Composition of Zircon and Igneous and Metamorphic Petrogenesis. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 53 (1), 27–62. DOI: 10.2113/0530027
- Janots E., Engi M., Berger A., Allaz J., Schwarz J.-O., Spandler C. (2008). 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. *Journal of Metamorphic Geology*, 26 (5), 509–526. <https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.2008.00774.x>
- Kohn M. J., Malloy M. A. (2004). Formation of monazite via prograde metamorphic reactions among common silicates: Implications for age determinations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68 (1), 101–113. [https://doi.org/10.1016/s0016-7037\(03\)00258-8](https://doi.org/10.1016/s0016-7037(03)00258-8)
- Kovalev S. G., Kovalev S. S., Sharipova A. A. (2023). Oxyfluorides of Rare-Earth Elements in the Rocks of the Shatak Formation (Southern Urals). *Minerals*, 13, 935. <https://doi.org/10.3390/min13070935>
- Lepage L. D. (2003). ILMAT: an excel worksheet for ilmenite-magnetite geothermometry and geobarometry. *Computers & Geosciences*, 29 (5), 673–678. DOI: 10.1016/s0098-3004(03)00042-6

- Lira R., Ripley E. (1990). Fluid inclusion studies of the Rodeo de Los Molles REE and Th deposit, Las Chacras Batholith, Central Argentina. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54 (3), 663–671. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90362-o](https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90362-o)
- Littlejohn A.L. (1981). *Alteration products of accessory allanite in radioactive granites from the Canadian shield*. Geological Survey of Canada, Ottawa, Ontario, 95–104. <https://doi.org/10.4095/119319>
- McDonough W. F., Sun S. S. (1995). Composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120 (3–4), 223–253. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)00140-4](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)00140-4)
- 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), 79–94. <http://www.geologicacarthica.com/browse-journal/archive-1950-1996/46-2>
- Rudnick R.L., Gao S. (2003). *Composition of the Continental Crust*. Treatise on Geochemistry, 1–64. <https://doi.org/10.1016/b0-08-043751-6/03016-4>
- Snachev A. V., Panteleeva A. V., Rassomahin M. A. (2023). Rare-earth minerals in carbonaceous shale of the Kumak gold deposit, South Urals, Russia. *Eurasian Mining*, 2, 3–8. DOI: 10.17580/em. 2023.02.01
- 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, 341–356, Trondheim 2009, ISSN 029-196X.
- 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), 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, 228–250. DOI: 10.1007/S00410-003-0446-1

#### *Сведения об авторах:*

**Ковалев Сергей Григорьевич**, доктор геол.-мин. наук, Институт геологии — обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ИГ УФИЦ РАН), г. Уфа. [kovalev@ufaras.ru](mailto:kovalev@ufaras.ru)

**Ковалев Сергей Сергеевич**, кандидат геол.-мин. наук, Институт геологии — обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ИГ УФИЦ РАН), г. Уфа.

**Шарипова Айсылу Азатовна**, кандидат геол.-мин. наук, Институт Геологии — обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ИГ УФИЦ РАН), г. Уфа. [aysyluazatovna@mail.ru](mailto:aysyluazatovna@mail.ru)

#### *About the authors:*

**Kovalev Sergei Grigor'evich**, doctor of geological and mineralogical sciences, Institute of Geology — Subdivision of the Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences (IG UFRC RAS), Ufa. [kovalev@ufaras.ru](mailto:kovalev@ufaras.ru)

**Kovalev Sergei Sergeevich**, candidate of geological and mineralogical sciences, Institute of Geology — Subdivision of the Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences (IG UFRC RAS), Ufa.

**Sharipova Aisyly Azatovna**, candidate of geological and mineralogical sciences, Institute of Geology — Subdivision of the Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences (IG UFRC RAS), Ufa. [aysyluazatovna@mail.ru](mailto:aysyluazatovna@mail.ru)

Статья поступила в редакцию 29.01.2024; одобрена после рецензирования 30.01.2024; принята к публикации 25.03.2024.

The article was submitted 29.01.2024; approved after reviewing 30.01.2024; accepted for publication 25.03.2024.