## МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

# КСЕНОТИМОВАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ В РАЗЛИЧНЫХ СТРУКТУРНО-ВЕЩЕСТВЕННЫХ КОМПЛЕКСАХ БАШКИРСКОГО МЕГАНТИКЛИНОРИЯ (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

© 2022 г. Д. члены С. Г. Ковалев<sup>1, \*</sup>, С. С. Ковалев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт геологии Уфимского федерального исследовательского центра РАН, ул. К. Маркса, 16/2, Уфа, 450077 Россия

\*e-mail: kovalev@ufaras.ru

Поступила в редакцию 30.03.2021 г. После доработки 02.11.2021 г. Принята к публикации 09.12.2021 г.

В статье приводятся материалы по распространенности и условиям образования ксенотимовой минерализации в различных структурно-вещественных комплексах Башкирского мегантиклинория. Анализ содержаний и характера распределения редкоземельных элементов в породах структурно-вещественных комплексов свидетельствует об их значительной подвижности при метаморфизме, обусловленной как составом и строением субстрата, так и степенью/параметрами его изменения. В процессе метаморфического изменения терригенных пород детритовый циркон выступает в качестве селективного концентратора тяжелой группы редкоземельных элементов. Механизмом, обеспечивающим возможность присутствия значительного количества ионов Y и геохимически близких к нему тяжелых РЗЭ в кристаллической решетке циркона, является изоморфное замещение циркония иттрием. Установлено, что механизмы образования ксенотимовой минерализации метаморфогенного типа разнообразны и контролируются составом субстрата, миграционно-сорбционными свойствами редкоземельных элементов и параметрами метаморфизма.

*Ключевые слова:* Башкирский мегантиклинорий, ксенотимовая минерализация, редкоземельные элементы, метаморфизм, метаморфогенное минералообразование

**DOI:** 10.31857/S0869605522010075

В пределах Башкирского мегантиклинория находки редкоземельных минералов в терригенных породах отмечались еще в 60-х годах XX столетия (Орлова, 1960; Беккер, 1960). В последние годы А.А. Алексеевым с соавторами и нами, в результате региональных исследований в пределах западного склона Южного Урала, была установлена редкоземельная минерализация в породах суранской, юшинской, машакской и зигазино-комаровской свит нижнего и среднего рифея, а также в русловых и аллювиальных отложениях низких и высоких террас восточной подзоны Башкирского мегантиклинория, сложенных метаморфизованными породами рифея и венда (Алексеев, Тимофеева, 2008; Алексеев и др., 2009; Ковалев и др., 2009, 2013, 2017).

Несмотря на достигнутые результаты, многие вопросы причин видового разнообразия редкоземельной минерализации и генетические условия ее формирования остаются открытыми. Недостаточно исследованы вопросы миграции и перераспределения редкоземельных элементов (РЗЭ) и разделения их на тяжелую и легкую группы в процессе метаморфизма. В последнее время нами был получен новый материал по ксенотимовой минерализации в структурно-вещественных комплексах Башкирского мегантиклинория, результаты изучения которого приводятся ниже.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Концентрации редких и рассеянных элементов (Li, Be, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, P3Э, Hf, Ta, W, Tl, Pb, Bi, Th, U) определены методом ICP-MS в ЦИИ ВСЕГЕИ (г. Санкт-Петербург). Анализ проводили на приборах "ELAN-6100 DRC" и "Agilent 7700" с использованием компьютерной программы обработки данных "TOTALQUANT", включающей автоматический учет изотопных и молекулярных наложений на масс-спектральные аналитические линии определяемых элементов. Точность измерения P3Э 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.

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 (СООМРО) 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 Stsndard Number 1362) или стандарты синтетических (или природных) минералов (Astimex Scietific Limited, MINM 25-53, Mineral Mount Serial N0:01-044).

Расчет формул ксенотима выполнен кислородным методом (Булах, 1967).

# ГЕОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СТРУКТУРНО-ВЕЩЕСТВЕННЫХ КОМПЛЕКСОВ

Суранский разрез представлен углеродсодержащими глинистыми сланцами, алевросланцами и карбонатными породами суранской свиты нижнего рифея (рис. 1), пронизанными магматическими телами различной мощности (от 1-2 м до 60 м). Сланцы и алевросланцы состоят из мелких ( $0.001 \times n-0.0001 \times n$ ) обломков кварца, чешуек серицита, табличек полевого шпата близкой размерности и разнообразных по форме выделений хлорита. Породы рассланцованы с образованием директивных микротекстур, подчеркнутых чешуйками серицита. Углеродистое вещество встречается относительно редко в виде тонких прожилков либо сгустков неправильной формы, неравномерно рассеянных по породе. Его количество варьирует от 0.5 до 1.1 %. Слоистость выражается в наличии темно- и светлоокрашенных полос переменной мощности (от долей мм до 1-1.5 см). Карбонатные породы встречаются в прослоях различной мощности и представлены темно-серыми известняками, глинистыми известняками и тонкокристаллическими доломитами.

Магматические породы разреза — крупнозернистые метаморфизованные габбро нормальной щелочности, первичные минералы которых — плагиоклаз и клинопироксен — сохранились в редких реликтах. Клинопироксен амфиболизирован и хлоритизирован, а плагиоклаз альбитизирован. Тела габброидов имеют субсогласные контакты с вмещающими породами, что позволяет предполагать их залегание в виде многоярусных пластовых (силловых) интрузий (Ковалев и др., 2017).

Экзоконтактовые породы представляют собой мелкозернистые эпидот-полевошпат-серицит-кварцевые агрегаты с гнездообразными выделениями хлорита и скоплениями неправильной формы таблитчато-призматических кристаллов амфибола. Локально, по прожилкам, развивается карбонатизация. Карбонат представлен крупнозернистым кальцитом либо его разнозернистыми агрегатами и срастаниями.



Рис. 1. Геологические схемы Урала, Башкирского мегантиклинория и строение Улуелгинско-Кудашмановского (*a*), Суранского (*б*) и Шатакского (*в*) разрезов. Мегазоны Урала: *I* – Предуральская; *2* – Западно-Уральская; *3* – Центрально-Уральская; *4* – Тагильская; *5* – Магнитогорская; *6* – Восточно-Уральская; *7* – нижнерифейские отложения; *8* – среднерифейские отложения; *9* – верхнерифейско-палеозойские отложения; *10* – площадь распространения редкоземельной минерализации россыпного типа; *11* – задернованные участки; *12* – осыпи, кора выветривания; *13* – сланцы; *14* – алевросланцы, алевролиты, песчаники; *15* – конгломераты; *16* – карбонатные породы с переменным количеством терригенной составляющей; *17* – пикриты; *18* – габбро, габбро-долериты; *19* – базальты; *20* – риолиты.

**Fig. 1.** Geological schemes of the Urals, the Bashkir meganticlinorium and the structure of Uluelga-Kudashmanovo (*a*), Suran ( $\delta$ ) and Shatak ( $\epsilon$ ) cross-sections. Megazones of the Urals: 1 - Pre-Urals; 2 - West Urals; 3 - Central Urals; 4 - Tagil; 5 - Magnitogorsk; 6 - East Ural; 7 - Lower Riphean deposits; 8 - Middle Riphean deposits; 9 - Upper Riphean-Paleozoic deposits; 10 - area of distribution of placer type rare earth mineralization, 11 - turf areas; 12 - talus, weathering crust; 13 - shale; 14 - siltstones, sandstones; 15 - conglomerates; 16 - carbonate rocks with a variable amount of terrigenous component; 17 - picrites; 18 - gabbro-dolerites; 19 - basalts; 20 - rhyolites.

Улуелгинско-Кудашмановская зона структурно приурочена к Ишлинскому грабену. Она располагается непосредственно в пределах Юрюзано-Зюраткульского регионального разлома, представляя собой узкую (100–250 м) полосу субмеридионального простирания, прослеженную на расстояние около 15 км (рис. 1).

Метаморфизованные терригенные породы представлены серицит-кварцевыми алевролитами и углеродсодержащими сланцами машакской свиты среднего рифея. Для всех пород зоны характерна значительная дислоцированность — смятие, гофрирование, микробудинаж, завальцовка кварцевых обломков с мозаичным, облачным погасанием и формирование текстур пластического течения. Метасоматическая перекристаллизация выражается в дорастании кварцевых обломков и укрупнении серицита с образованием крупночешуйчатого (до 5 мм по удлинению) мусковита. В породах широко развиты окварцевание и карбонатизация. Основным отличием углеродсодержащих сланцев от алевролитов является меньшая размерность зерен кварца и присутствие углеродистого вещества, образующего послойно-полосовидные, шнурообразные и комковатые выделения. Его количество в сланцах варьирует от 0.6 до 2.5 %.

Магматические породы зоны представлены интрузивными телами габбро-долеритов и эффузивов основного состава. В верхней части разреза установлены жилы альбититов мощностью 15–20 см, состоящие из ксеноморфных зерен альбита, крупночешуйчатого (0.5–0.8 мм) мусковита и небольшого количества кварца и хлорита. В крайней степени изменения интрузивные породы представляют собой карбонат-эпидот (клиноцоизит)-альбит-кварц-хлоритовые сланцы и эпидот-альбит-кварц-амфиболовые породы массивной текстуры. Метабазальты сложены разно ориентированными лейстами измененного плагиоклаза, клинопироксеном, замещенным эпидотом и хлоритом, а также продуктами девитрификации вулканического стекла. Совместно с маломощными прослоями литокристаллокластических туфопесчаников они рассланцованы и представлены эпидот-кварц-хлоритовыми породами.

Шатакский комплекс представляет собой стратифицированную вулканогенно-осадочную ассоциацию, залегающую в основании среднерифейского разреза Башкирского мегантиклинория. Осадочные породы 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 кварцитопесчаников и кварцитов, реже железистых кварцито-песчаников и микрокварцитов. Цемент – кварцевый песчанистый материал и мелкочешуйчатая серицит-хлоритовая масса. Песчаники представлены кварцевыми разновидностями, 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.

Магматические породы Шатакского комплекса представлены пикритами, базальтами и риолитами. Пикриты образуют пластовую интрузию видимой мощностью около 25–30 м, расположенную на границе с подстилающими отложениями юшинской свиты (RF<sub>1</sub>). Метабазальты – зеленые, зеленовато-серые, средне-мелкозернистые породы, для которых характерны микродолеритовая, микроофитовая, апоинтерсертальная и порфировидная структура. Сложены они клинопироксеном, плагиоклазом, роговой обманкой, титаномагнетитом и магнетитом. Вторичные минералы представлены амфиболом актинолит-тремолитового ряда, хлоритом (пеннин-клинохлор), эпидотом, серицитом, титанитом, лейкоксеном и гематитом. Риолиты – светло-серые породы с порфировидной флюидальной и шлирово-такситовой структурой. Основная масса сложена мелкозернистым кварц-полевошпатовым агрегатом. В порфировидных выделениях присутствует плагиоклаз (андезин-олигоклаз). Темноцветные минералы представлены зеленовато-бурым биотитом и хлоритом. В качестве акцессориев встречаются апатит, алланит, монацит, титанит, эпидот.

Восточная подзона Башкирского мегантиклинория сложена метаморфизованными породами рифея и венда. Осадочные породы в западной части подзоны представлены глинистыми сланцами с новообразованным игольчатым рутилом и тонкопризматическим турмалином; кварцитовидными песчаниками и реже песчаниками с конформной и конформно-инкорпорационной структурами с регенерированным кварцевым, перекристаллизованным карбонатным или измененным глинисто-гидрослюдистым цементом. Вторичные изменения сводятся к массовой регенерации обломочного кварца, альбитизации полевых шпатов, замещению биотита гидробиотитом, хлоритом и реже мусковитом, глауконита – бесцветной микрочешуйчатой гидрослюдой и реже хлоритом.

Метаморфические породы восточной части подзоны включают разнообразные кристаллические сланцы и кварциты. Сланцы представлены двуслюдяными и слюдяными разновидностями, обычно имеющими четко выраженные полосчатые текстуры. В кристаллических сланцах часто присутствуют амфибол, цоизит, эпидот, графит, хлоритоид, иногда появляется микроклин. Для графитсодержащих метаморфических сланцев типично присутствие хлоритоида, содержание которого достигает 20–25% и реже больше. Кварциты слагают мощные пачки и горизонты на нескольких уровнях и содержат переменное количество мусковита. Из акцессорных минералов в кристаллических сланцах почти всегда наблюдаются ильменит или рутил и турмалин.

Для цели, которой посвящена работа, каждый из охарактеризованных структурновещественных комплексов, рассматривается нами как самостоятельная единица. В связи с чем геохимический анализ пород позволит охарактеризовать поведение редкоземельных элементов в процессе ее формирования и преобразования. В качестве эталонов для терригенных отложений Суранского разреза приводятся нормализованные графики содержания редкоземельных элементов в неизмененных/"фоновых"<sup>1</sup> породах суранской свиты нижнего рифея Башкирского мегантиклинория, для отложений Улуелгинско-Кудашмановской зоны — содержания лантаноидов в обломочных породах зигазино-комаровской свиты среднего рифея этой же структуры (Маслов и др., 2008); для пород восточной подзоны Башкирского мегантиклинория — средний состав глин Русской платформы (Мигдисов и др., 1994).

Нормализованные на верхнюю континентальную кору (Rudnick, Gao, 2003) содержания РЗЭ в экзоконтактовых породах Суранского разреза и неизмененных/"фоновых" отложениях суранской свиты при общей схожести трендов (Ce<sub>n</sub>/Yb<sub>n</sub> – 1.05 – Суранский разрез; 0.95 – неизмененные отложения суранской свиты) различаются количественно, что четко фиксируется на графиках (рис. 2, *a*) и в их средних суммах – 165.9 г/т для первых и 118.4 г/т для вторых. Эта же тенденция хорошо прослеживается на диаграмме Y–Ce (рис. 3, *a*), где средние содержания Y и Ce в экзоконтактовых породах (Ce<sub>cp</sub> = 72.02 г/т; Y<sub>cp</sub> = 22.26 г/т; Ce/Y = 3.19) в значительной степени превышают содержания указанных элементов в неизмененных отложениях суранской свиты (Ce<sub>cp</sub> = 50.45 г/т; Y<sub>cp</sub> = 9.8 г/т; Ce/Y = 5.33) и средние содержания иттрия и церия в верхней коре.

Особенно наглядно вариации в содержаниях РЗЭ, обусловленные процессами гидротермального метаморфизма, видны при анализе пород Улуелгинско-Кудашмановской зоны. Так, в углеродсодержащих сланцах установлены резко пониженные количества РЗЭ ( $\Sigma$ РЗЭ = 16.7 г/т) не только по сравнению с одновозрастными "фоновы-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Под неизмененными/"фоновыми" породами здесь понимаются относительно слабо измененные постседиментационными (преимущественно изохимическими) процессами песчаники, алевролиты и глинистые сланцы, которые не несут явных признаков ремобилизации материала, воздействия метаморфо-метасоматических процессов или привноса рудных компонентов (Маслов, Ковалев, 2014).



**Рис. 2.** Нормализованные на верхнюю континентальную кору (Rudnick, Gao, 2003) средние содержания РЗЭ в породах Суранского разреза (*a*), Улуелгинско-Кудашмановской зоны (*б*), Шатакского комплекса (*в*) и терригенных породах восточной подзоны Башкирского мегантиклинория (*г*).

a: 1 -экзоконтактовые породы (n = 16), 2 - неизмененные отложения суранской свиты (n = 11); 6: 3 - сульфидизированные углеродсодержащие сланцы (n = 3), 4 - неизмененные отложения зигазино-комаровской свиты (n = 11), 5 - углеродсодержащие сланцы (n = 8); e: 6 - сланцы (n = 21), 7 - алевролиты (n = 5), 8 - песчаники (n = 8), 9 - конгломераты (n = 18); e: 10 - глины Русской платформы, 11 – алевролиты восточной подзоны Башкирского мегантиклинория, 12–14 – филлитизированные сланцы восточной подзоны Башкирского мегантиклинория (n = 3), n - количество анализов. 10 по (Мигдисов и др., 1994).

**Fig. 2.** Normalized to the upper continental crust (Rudnick, Gao, 2003) average REE contents in rocks of the Suran section (*a*), the Uluelga-Kudashmanovo zone ( $\delta$ ), the Shatak complex ( $\theta$ ) and terrigenous rocks of the eastern subzone of the Bashkir meganticlinorium ( $\epsilon$ ).

a: 1 – exocontact rocks (n = 16), 2 – unchanged deposits of the Suran suite (n = 11);  $\delta$ : 3 – sulfidized carbonaceous shale (n = 3), 4 – unaltered deposits of the Zigazino–Komarovskaya suite (n = 11), 5 – carbonaceous shale (n = 8);  $\epsilon$ : 6 – shale (n = 21), 7 – siltstones (n = 5), 8 – sandstones (n = 8), 9 – conglomerates (n = 18);  $\epsilon$ : 10 – clays of the Russian platform, 11 – siltstones of the eastern subzone of the Bashkir meganticlinorium, 12–14 – phyllitized schists of the eastern subzone of the Bashkir meganticlinorium (n = 3). n is the number of analyzes. 10 after (Migdisov et al., 1994).

ми" породами зигазино-комаровской свиты (( $\sum P3 \ni = 99.4$  г/т), но и со средними содержаниями этих элементов в верхней части земной коры (рис. 2,  $\delta$ ), а сам тренд имеет сложную конфигурацию с четко выраженным европиевым максимумом. В то же время, в сульфидизированных сланцах с содержанием сульфидов не менее 50% от объема пробы количество РЗЭ увеличивается почти в 10 раз ( $\sum P3 \ni = 137.43$  г/т), что свидетельствует о перераспределении редкоземельных элементов в процессе метаморфогенного сульфидообразования. Данная тенденция четко выражена и на диаграмме Y–Ce (рис. 3,  $\delta$ ) со значительными вариациями как иттрия, так и церия (зигазино-комаровская свита (г/т): Y 8.59, Ce 39.92, Ce/Y 4.62; углеродсодержащие сланцы: 2.12, 7.38, 3.47; сульфидизированные сланцы: 22.26, 64.78, 3.23 соответственно).

Иная картина в распределении РЗЭ характерна для терригенных пород Шатакского комплекса. Из анализа нормализованных содержаний (рис. 2, *в*) следует, что количества РЗЭ напрямую зависят от литологического состава пород (конгломераты – 34.37 г/т,  $Ce_n/Yb_n - 2.71$ ; песчаники –  $\Sigma PЗЭ_{cp} - 95.62$  г/т,  $Ce_n/Yb_n - 1.55$ ; алевролиты –  $\Sigma PЗЭ_{cp} - 123.22$  г/т,  $Ce_n/Yb_n - 1.17$ ; сланцы –  $\Sigma PЗЭ_{cp} - 162.76$  г/т,  $Ce_n/Yb_n - 1.32$ ), что,



**Рис. 3.** Диаграммы Се–Ү для пород структурно-вещественных комплексов Башкирского мегантиклинория. *а* – Суранский разрез:

1 -экзоконтактовые породы, 2 -неизмененные отложения суранской свиты; 6 -Улуелгинско-Кудашмановская зона: 3 -углеродсодержащие сланцы, 4 -неизмененные отложения зигазино-комаровской свиты, 5 -сульфидизированные углеродсодержащие сланцы; 8 -Шатакский комплекс: 6 -сланцы, 7 -алевролиты, 8 - песчаники, 9 -конгломераты; e - восточная подзона Башкирского мегантиклинория: 10 -филлитизированные сланцы, 11 -алевролиты, 12 -среднее содержание элементов в верхней континентальной коре по (Rudnick, Gao, 2003).

Fig. 3. Diagrams Ce–Y for rocks of structural-substantial complexes of the Bashkir meganticlinorium. a – Suran section:

1 -exocontact rocks, 2 -unchanged deposits of the Suran suite;  $\delta -$ Uluelga-Kudashmanovo zone: 3 -carbonaceous shales, 4 -unchanged deposits of the Zigazino-Komarovo suite, 5 -sulfidized coal-bearing shales; e -Shatak complex:  $\delta -$ shales, 7 -siltstones, 8 -sandstones, 9 - conglomerates; e -eastern subzone of the Bashkir meganticlinorium: 10 -phyllitized shales, 11 -siltstones, 12 -average content of elements in the upper continental crust after (Rudnick, Gao, 2003).

вероятнее всего, является результатом фильтрационно-сорбционных способностей субстрата. Причем, как видно из диаграммы Y–Ce (рис. 3, б), разброс в содержаниях этих элементов в сланцах значителен (Ce – 16.2–157.0 г/т; Y – 3.81–61.4 г/т), что может служить косвенным признаком перераспределения РЗЭ в процессе метаморфических преобразования пород комплекса.

По суммарному содержанию РЗЭ (121.8–176.7 г/т, среднее – 146.1 г/т) и характеру распределения их нормализованных количеств филлитизированным глинистым сланцам восточной подзоны Башкирского мегантиклинория присущи значительные вариации тяжелой группы РЗЭ по сравнению со средними значениями, характеризующими глины Русской платформы (рис. 2, *г*). При этом для них характерна слабо проявленная дифференциация РЗЭ (Ce<sub>n</sub>/Yb<sub>n</sub> – 0.67–1.37). Иная картина распределения РЗЭ характерна для алевролитов. Для них характерны пониженные содержания редкоземельных элементов ( $\Sigma$ РЗЭ = 42.5 г/т), преобладание группы тяжелых РЗЭ над легкими (Ce<sub>n</sub>/Yb<sub>n</sub> – 0.24) и отношение церия к иттрию близкое к 1 (рис 3, *г*).

Таким образом, анализ содержаний и характера распределения РЗЭ в породах описываемых комплексов свидетельствует об их значительной подвижности при метаморфизме.

## РЕДКОЗЕМЕЛЬНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ

Минералы РЗЭ установлены во всех изученных структурно-вещественных комплексах.

В породах *Суранского разреза* они представлены монацитом-(Се), ксенотимом-(Ү), кальциоанкилитом, алланитом-(Се) и иттрийсодержащим эпидотом (Ковалев и др., 2017).

Ксенотим-(Y) встречается в виде самостоятельных ксеноморфных выделений с заливообразными "лапчатыми" границами и парагенетических срастаниях с монацитом (рис. 4, a-e). Как видно из микрофотографий, ксенотим-(Y) и монацит-(Ce) + ксенотим-(Y) ассоциация наблюдаются в пространственной связи с апатитом. В химическом составе ксенотима-(Y) присутствуют SiO<sub>2</sub>, FeO, ThO<sub>2</sub> и UO<sub>2</sub> (табл. 1). С одной стороны, срастания монацита-(Ce) и ксенотима-(Y) могут свидетельствовать об отсутствии дифференциации P3Э в процессе минералообразования, с другой — наличие самостоятельных выделений этих минералов позволяет предполагать разделение цериевой и иттриевой групп элементов. Возможно, здесь присутствуют две генерации минералов, генезис которых обусловлен особенностями миграции редкоземельных элементов.

В породах Улуелгинско-Кудашмановской зоны редкоземельная минерализация представлена монацитом-(Ce), ксенотимом-(Y), алланитом-(Ce) и неидентифицированными РЗЭ-фазами. Ксенотим-(Y) обнаружен в виде нарастаний на кристаллах циркона и слабоограненного кристалла в ассоциации с рутилом и мусковитом (рис. 4,  $\partial$ , e). Химический состав минералов близок к составу ксенотима-(Y) из пород Суранского разреза (табл. 1).

В породах Шатакского комплекса обнаружены монацит-(Се), ксенотим-(Y), алланит-(Се) и значительное количество неидентифицированных Th-REE соединений сложного состава. Ксенотим-(Y) встречается в виде цепочечно-прожилковидных обособлений, сложенных сростками ограненных кристаллов либо ксеноморфных выделений. Микропрожилки располагаются в цементе конгломератов и имеют сложноветвящуюся и прерывистую форму (рис. 4,  $\infty$ ). Данный тип минерализации не описан в литературе. Здесь же присутствуют нарастания ксенотима-(Y) на циркон совместно с торитом (рис. 4,  $\kappa$ ). 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. 1).

В породах восточной ползоны Башкирского мегантиклинория редкоземельная минерализация представлена монацитом-(Ce), ксенотимом-(Y) и флоренситом-(Ce). Ксенотим-(Y) встречается в аллювиальных отложениях водотоков бассейна реки Белой. В русловых и аллювиальных отложениях низких и высоких террас он присутствует в виде неокатанных или слабо окатанных зерен (рис. 5) часто в ассоциации с монацитом-(Ce) и флоренситом-(Ce). Минерал представлен слабо окатанными кристаллами бе-



**Рис. 4.** Микрофотографии взаимоотношений ксенотима-(Y) с другими минералами в породах структурновещественных комплексов Башкирского мегантиклинория.

a-e – Суранский разрез;  $\partial -e$  – Улуелгинско-Кудашмановская зона;  $m-\kappa$  – Шатакский комплекс. хnt – ксенотим, mnz – монацит, zrn – ширкон, ap – апатит, q – кварц, msc – мусковит, ru – рутил, tht – торит. **Fig. 4.** Microphotographs of the relationship of xenotime-(Y) with other minerals in rocks of structural-substantial complexes of the Bashkir meganticlinorium. a-e – Suran section;  $\partial -e$  – Uluelga-Kudashmanovo zone;  $m-\kappa$  – Shatak complex. xnt – xenotime, mnz – monazite, zrn – zircon, ap – apatite, q – quartz, msc – muscovite, ru – rutile, tht – thorite.

ловатого, сероватого или зеленоватого цвета, дипирамидального или удлиненнопризматического облика (рис. 5). Размеры его зерен в шлихах достигают 1-1.5 мм. Зерна ксенотима-(Y) во вторичных электронах однородные (рис. 5), выраженной зональности не наблюдается. В химическом составе преобладает Y и тяжелые редкоземельные элементы – Dy, Er, Yb, Gd (табл. 2). Присутствуют Ho, Lu, Sm, Nd, U. Повсе-

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO <sub>2</sub>	0.82	_	_		_	_	0.69	_	_	-
FeO*	_	_	0.32	1.41	-	_		0.53	0.29	0.20
CaO	_	_	_	_	0.58	_	_	-	_	_
$P_2O_5$	33.29	36.58	37.07	40.40	36.77	38.1	37.76	39.17	38.73	39.50
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	_	_	_	_	_	_	—	_	_	_
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	_	_	_	_	_	_	—	_	_	_
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	_	_	_	_	_	_	—	_	_	_
$Nd_2O_3$	—	—	—	—	0.73	—	—	—	—	—
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	_	_	_	_	1.25	_	0.40	_	_	_
$Gd_2O_3$	0.32	0.75	0.32	1.11	2.81	3.06	2.59	0.30	_	_
$Y_2O_3$	48.77	47.1	44.3	42.89	41.86	41.55	39.95	46.14	42.67	43.07
$Dy_2O_3$	2.50	4.01	2.22	4.31	7.49	6.49	6.21	2.64	2.57	2.63
$Tb_2O_3$	_	_	_	_	-	1.10	_	1.32	_	_
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	_	—	—	_	1.27	0.98	1.89		1.64	1.54
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.4	5.29	6.97	5.15	3.55	4.76	3.88	5.30	6.41	6.22
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.65	4.98	7.95	4.18	2.44	3.57	2.74	3.96	7.18	6.98
UO <sub>2</sub>	0.26	_	_	_	0.24	_	—	_	0.30	0.37
ThO <sub>2</sub>	—	0.55	—	—	0.6	—	—	—	—	_
Σ	99.01	99.26	99.15	99.45	99.59	99.61	96.11	99.36	99.79	99.51

Таблица 1. Химический состав (мас. %) ксенотима-(Y) из структурно-вещественных комплексов Башкирского мегантиклинория Т sh-

Table 1. Cher	nical con	nposition	(wt %) o	fxenotin	ne-(Y) fro	om structi	ural-mate	erial com	plexes of t	he Ba
kirian megan	ticlinoriu	m	(		(-)					
Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	0	10

Формулы:

Формулы: 1. (Y<sub>0.87</sub> Yb<sub>0.08</sub> Er<sub>0.06</sub> Dy<sub>0.03</sub>)<sub>Σ1.04</sub> (P<sub>0.95</sub> Si<sub>0.03</sub>)<sub>Σ0.98</sub>O<sub>4</sub> 2. (Y<sub>0.82</sub> Yb<sub>0.05</sub> Er<sub>0.05</sub> Dy<sub>0.04</sub> Gd<sub>0.01</sub> Th<sub>0.01</sub>)<sub>Σ0.98</sub>P<sub>1.01</sub>O<sub>4</sub> 3. (Y<sub>0.77</sub> Yb<sub>0.08</sub> Er<sub>0.07</sub> Dy<sub>0.02</sub> Fe<sub>0.01</sub>)<sub>Σ0.95</sub>P<sub>1.03</sub>O<sub>4</sub> 4. (Y<sub>0.71</sub> Er<sub>0.05</sub> Yb<sub>0.04</sub> Dy<sub>0.04</sub> Fe<sub>0.04</sub> Gd<sub>0.01</sub>)<sub>Σ0.98</sub>P<sub>1.07</sub>O<sub>4</sub> 5. (Y<sub>0.73</sub> Dy<sub>0.08</sub> Er<sub>0.04</sub> Gd<sub>0.03</sub> Yb<sub>0.02</sub> Ho<sub>0.01</sub> Sm<sub>0.01</sub> Nd<sub>0.01</sub> Ca<sub>0.02</sub>)<sub>Σ0.95</sub> P<sub>1.02</sub> O<sub>4</sub> 6. (Y<sub>0.72</sub> Dy<sub>0.07</sub> Er<sub>0.04</sub> Yb<sub>0.03</sub> Gd<sub>0.03</sub> Ho<sub>0.01</sub> Tb<sub>0.01</sub>)<sub>Σ0.93</sub> P<sub>1.05</sub> O<sub>4</sub> 7. (Y<sub>0.78</sub> Er<sub>0.05</sub> Yb<sub>0.04</sub> Dy<sub>0.03</sub> Fe<sub>0.01</sub> Tb<sub>0.01</sub>)<sub>Σ0.92</sub> P<sub>1.05</sub> O<sub>4</sub> 8. (Y<sub>0.78</sub> Er<sub>0.05</sub> Yb<sub>0.04</sub> Dy<sub>0.03</sub> Ho<sub>0.02</sub> Fe<sub>0.01</sub>)<sub>Σ0.92</sub> P<sub>1.05</sub> O<sub>4</sub> 9. (Y<sub>0.73</sub> Yb<sub>0.07</sub> Er<sub>0.06</sub> Dy<sub>0.03</sub> Ho<sub>0.02</sub> Fe<sub>0.01</sub>)<sub>Σ0.92</sub> P<sub>1.06</sub> O<sub>4</sub> Примечание. № 1–5 – Суранский разрез; № 6–9 – Шатакский комплекс; № 10–11 – Улуелгинско-Кудаш-мановская зона. Злесь и лагее прочерк означает сослержание ниже прелела обнаружения. мановская зона. Здесь и далее прочерк означает содержание ниже предела обнаружения.

местной ассоциацией ксенотима-(Y) в тяжелой фракции шлихов являются минералы метаморфических пород – альмандин, биотит, турмалин, рутил, ильменит, цоизит и хлоритоид.

Особый интерес, с нашей точки зрения, представляют выявленные взаимоотношения между ксенотимом-(Y) и цирконом. Как видно из рис. 4, практически во всех изученных структурно-вещественных комплексах присутствует циркон, обрастающий каймой ксенотима-(Y) (рис. 4, e,  $\partial$ , s, u,  $\kappa$ ). При этом наблюдаются вполне закономерные изменения химического состава циркона — в краевых частях появляется иттрий (рис. 4,  $\partial$ , центр – SiO<sub>2</sub> 32.74; ZrO<sub>2</sub> 66.05; HfO<sub>2</sub> 0.75; <u>Σ</u> = 99.54; край – SiO<sub>2</sub> 30.98; ZrO<sub>2</sub> 63.80; HfO<sub>2</sub> 1.05;  $Y_2O_3$  1.17; FeO 2.12;  $\Sigma = 99.12$ ; puc. 4, u, uehtp - SiO<sub>2</sub> 32.61; ZrO<sub>2</sub> 66.01; HfO<sub>2</sub> 1.27;  $\Sigma =$ = 99.89; край – SiO<sub>2</sub> 32.26; ZrO<sub>2</sub> 65.47; HfO<sub>2</sub> 1.22; Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.97; ∑ = 99.92; в мас. %). Более того, в серии препаратов можно наблюдать практически все стадии замещения цирко-





Fig. 5. Microphotographs of xenotime-(Y) from alluvial deposits in the eastern subzone of the Bashkir meganticlinorium.

на ксенотимом-(Y) (рис. 4, c,  $\partial$ ,  $\kappa$  – формирование эпитаксиальной каймы; рис. 4, u – изоструктурное (?) замещение; рис. 4, s – замещение с реликтовыми ядрами циркона).

Содержание иттрия в цирконе вырьирует в пределах 10–5000 г/т (Hoskin, Schaltegger, 2003; Harley et al., 2007), иногда достигая аномальных значений 96000–98000 г/т (Скублов и др., 2011). Высокое содержание Y (до 5 мас. %  $Y_2O_3$ ) было установлено в метамиктном цирконе в ассоциации с ксенотимом из метаосадков в Шотландии, образованного при интенсивной низкотемпературной флюидной переработке пород (Hay, Dempste, 2009). Взаимоотношения между ксенотимом и цирконом описаны в

Ком-	1				2			3			4			5		
понент	а	б	В	а	б	В	а	б	В	а	б	В	а	б	В	
SiO <sub>2</sub>	0.3	0.45	0.30	_	_	_	0.48	0.44	0.51	0.08	0.53	0.44	0.34	0.51	0.53	
$P_2O_5$	34.11	34.98	34.36	35	34.28	33.78	33.22	33.00	31.58	34.00	32.87	33.67	33.87	33.59	34.04	
$Y_2O_3$	48.44	45.64	48.72	43.84	43.38	43.69	44.90	44.89	45.35	42.42	42.82	42.63	47.44	47.55	47.46	
$Nd_2O_3$	0.03	—	0.04	-	—	-	_	-	0.43	0.15	0.16	0.19	—	0.14	—	
$Sm_2O_3$	0.08	0.27	0.08	0.97	1.14	1.24	0.48	0.71	0.82	0.92	1.02	0.61	_	0.18	0.12	
$\mathrm{Gd}_2\mathrm{O}_3$	0.92	1.48	0.94	4.78	5.05	5.33	2.42	1.90	2.21	3.73	3.55	3.10	0.75	0.70	0.52	
$Dy_2O_3$	4.66	6.30	4.73	8.27	8.48	8.29	5.63	5.70	6.01	6.95	7.23	6.76	4.63	4.05	4.10	
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.32	1.35	1.35	1.00	1.08	0.95	1.03	1.06	1.36	1.14	1.07	1.39	1.35	1.25	1.12	
$Er_2O_3$	4.75	5.06	4.80	3.89	4.11	4.13	5.51	5.24	5.18	5.20	4.68	5.02	5.86	5.74	5.98	
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.46	2.64	3.50	1.72	1.93	2.20	4.73	4.33	4.44	3.83	4.10	4.07	4.47	4.94	5.01	
$Lu_2O_3$	0.22	_	0.17	—	_	—	0.63	0.78	0.41	0.61	0.53	0.32	_	_	_	
UO <sub>2</sub>	1.08	0.90	1.08	_	—	_	1.25	1.57	1.19	0.46	0.72	0.81	0.73	0.56	0.47	
Σ	99.38	99.07	100.07	99.47	99.45	99.62	100.27	99.64	99.50	99.50	99.29	99.00	99.45	99.19	99.37	

Таблица 2. Химический состав (мас. %) ксенотима-(Y) из отложений восточной подзоны Башкирского мегантиклинория

mpencer	0	nannopini									
Table 2.	Chemical	composition	(wt %)	of xenoti	ime-(Y)	from	sediments	of the	eastern	subzone	of the
Bashkir	meganticli	norium									

Формулы:

Формулы: **1a** –  $(Y_{0.86}Er_{0.05}Dy_{0.05}Yb_{0.04}Ho_{0.01}Gd_{0.01}U_{0.01})_{\Sigma 1.03}(P_{0.97}Si_{0.01})_{\Sigma 0.98}O_4$  **16** –  $(Y_{0.81}Dy_{0.07}Er_{0.05}Yb_{0.04}U_{0.01}Ho_{0.01}Gd_{0.01})_{\Sigma 1.03}(P_{0.97}Si_{0.01})_{\Sigma 0.98}O_4$  **18** –  $(Y_{0.86}Er_{0.05}Dy_{0.05}Yb_{0.04}U_{0.01}Ho_{0.01}Gd_{0.01})_{\Sigma 1.00}P_{0.09}O_4$  **2a** –  $(Y_{0.78}Dy_{0.09}Gd_{0.05}Er_{0.04}Yb_{0.02}Sm_{0.01}Ho_{0.01})_{\Sigma 1.00}P_{0.09}O_4$  **2b** –  $(Y_{0.78}Dy_{0.09}Gd_{0.06}Er_{0.04}Yb_{0.02}Sm_{0.01}Ho_{0.01})_{\Sigma 1.01}P_{0.99}O_4$  **2b** –  $(Y_{0.78}Dy_{0.09}Gd_{0.06}Er_{0.04}Yb_{0.02}Sm_{0.01}Ho_{0.01})_{\Sigma 1.02}P_{0.98}O_4$  **3a** –  $(Y_{0.81}Dy_{0.06}Er_{0.06}Yb_{0.05}Gd_{0.03})_{\Sigma 1.01}(P_{0.96}Si_{0.02})_{\Sigma 0.98}O_4$  **3b** –  $(Y_{0.82}Dy_{0.06}Er_{0.06}Yb_{0.05}Gd_{0.03})_{\Sigma 1.01}(P_{0.96}Si_{0.02})_{\Sigma 0.98}O_4$  **4a** –  $(Y_{0.77}Dy_{0.08}Er_{0.06}Yb_{0.05}Gd_{0.04})_{\Sigma 0.99}P_{0.99}O_4$  **46** –  $(Y_{0.77}Dy_{0.08}Er_{0.06}Yb_{0.04}Gd_{0.04})_{\Sigma 1.00}(P_{0.96}Si_{0.02})_{\Sigma 0.98}O_4$  **48** –  $(Y_{0.78}Dy_{0.07}Er_{0.05}Gd_{0.04}Yb_{0.02})_{\Sigma 1.00}(P_{0.98}Si_{0.02})_{\Sigma 0.98}O_4$  **48** –  $(Y_{0.78}Dy_{0.07}Er_{0.05}Gd_{0.04}Yb_{0.04}Ho_{0.22})_{\Sigma 1.00}(P_{0.98}Si_{0.02})_{\Sigma 1.00}O_4$  **5a** –  $(Y_{0.85}Er_{0.06}Yb_{0.05}Gd_{0.04}Yb_{0.04}Ho_{0.22})_{\Sigma 1.00}(P_{0.98}Si_{0.02})_{\Sigma 1.00}O_4$  **5b** –  $(Y_{0.85}Er_{0.06}Yb_{0.05}Dy_{0.04})_{\Sigma 1.00}(P_{0.97}Si_{0.02})_{\Sigma 0.99}O_4$  **7b** –  $(Y_{0.85}Er_{0.06}Yb_{0.05}Dy_{0.04})_$ Примечание. Номер и буквенный индекс анализа соответствуют таковым на рис. 5.

большом количестве публикаций (Hoskin, Schaltegger, 2003; Hay, Dempster, 2009; Скублов и др., 2011; Макеев, Скублов, 2016 и другие).

В целом механизм взаимодействия между цирконом и ксенотимом известен. Гетеровалентное изоморфное замещение  $Zr^{4+}$  близким по ионному радиусу  $Y^{3+}$  (0.102 нм) проходит с компенсацией заряда, заменой атома Si<sup>4+</sup> в тетраэдре пятивалентным ионом, в качестве которого, например, может выступать  $P^{5+}$ : REE<sup>3</sup> + P<sup>5+</sup>  $\rightarrow$  Zr<sup>4+</sup> + Si<sup>4+</sup> (Hoskin, Schaltegger, 2003). Подобный механизм, обеспечивающий возможность присутствия значительного количества ионов Y и геохимически близких к нему тяжелых РЗЭ в кристаллической решетке циркона, является механизмом изоморфного замещения циркония иттрием (Hoskin, Schaltegger, 2003; Harley et al., 2007; Федотова и др., 2008 и др.), что иллюстрируется примером, описанным выше.

Таким образом, можно констатировать, что при метаморфизме терригенных пород детритовый циркон выступает в качестве селективного концентратора иттрия и тяжелой группы редкоземельных элементов.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Генетические условия формирования ксенотимовой минерализации в структурно вещественных комплексах Башкирского мегантиклинория, с одной стороны, не могут рассматриваться в отрыве от поведения всей группы редкоземельных элементов, с другой стороны, как показывает материал, приведенный выше, поведение легкой группы РЗЭ и тяжелой различаются и эти различия обусловлены их геохимией в широком смысле этого понятия. Ведущим механизмом перераспределения РЗЭ в нашем случае является метаморфизм. Ранее были определены термобарические параметры метаморфизма для всех описанных в данной работе структурно-вещественных комплексов (Ковалев и др., 2018, 2020). В частности, температура образования хлорита в экзоконтактовых породах Суранского разреза составляет 212–344 °C, а светлых слюд 360-450 °C при давлении от 2.5-3 кбар до 6-7 кбар. Термобарические параметры метаморфизма пород Шатакского комплекса составляют: по хлориту – 300-400 °C; по мусковиту —  $\sim 380-460$  °C,  $\sim 3-8$  кбар; пород Улуелгинско-Кудашмановской зоны: по хлориту 148-410 °С; по мусковиту - 390-490 °С, 2.5-9.9 кбар. Для светлых слюд из кристаллических парасланцев Белорецкого метаморфического комплекса термобарические параметры метаморфизма составляют: 400-460 °C, 2.6-7.5 кбар при том, что условия образования эклогитов комплекса, рассчитанные по омфацит + гранат + рутиловому парагенезису достигали величин: ~650 °C, ~13 кбар, а в ассоциирующих с ними парапородах давление, расчитанное для высококремниевых фенгитов, достигало 12 кбар (Ковалев, Тимофеева, 2017). Причем, в каждом комплексе фиксируются два типа метаморфизма разорванные во времени: экзоконтактовый + стрессовый в Суранском разрезе, син-постгенетический + стрессовый в Шатакском комплексе, гидротермальный + стрессовый в Улуелгинско-Кудашмановской зоне и зональный метаморфизм типа Барроу + стрессовый в Белорецком комплексе (Ковалев и др., 2018).

Анализ химического состава ксенотима-(Y), описанного выше, демонстрирует значительную неоднородность минерала в каждом структурно-вещественном комплексе, при том, что в целом наблюдаются некоторые закономерности обусловленные условиями преобразования пород этих комплексов. В частности, в ксенотиме-(Y) из экзоконтактовых пород Суранского разреза содержание иттрия варьирует от 42.9 до 53.3 мас. %. При этом, в срастаниях с монацитом оно изменятся от 47.1 до 42.89 мас. %, в моновыделениях — от 44.3 до 53.3 мас.%, а в оторочке кристаллов циркона составляет 48.8 мас %. (табл. 1). Сумма тяжелых РЗЭ в составе кснотима также переменчива (13.3–17.5 мас. %), как и состав (табл. 1). Вариации иттрия в ксенотиме-(Y) из оторочек циркона из пород Шатакского комплекса составляют 39.9-41.6 мас. %, а в прожилковых выделениях равны 41.9 мас. %. При этом, состав тяжелых РЗЭ также переменчив (табл. 1). Ксенотим-(Ү) из терригенных отложений восточной подзоны Башкирского мегантиклинория несколько отличается от охарактеризованных выше. Содержание иттрия в нем изменяется от 42.4 до 48.7 мас. %, а сумма тяжелой группы РЗЭ варьирует от 15.3-15.5 мас. % до 21.2-21.5 мас. %. Кроме того, часто в составе ксенотима присутствуют Sm и Nd (табл. 2).

Формам нахождения, подвижности и фракционированию РЗЭ при метаморфизме посвящена довольно обширная литература. В то же время генетические условия формирования ксенотимовой [ксенотим-(Y) + монацит-(Ce)] минерализации рассматривается в ограниченном количестве публикаций.

В частности, исследованиями И.В. Сантана с коллегами установлена значительная подвижность РЗЭ в гипергенных условиях, при выветривании гранита. Содержание РЗЭ в свежем граните, сапролите, аллювиальных отложениях и глинистом горизонте составляют 0.07, 0.21, 1.2 и 0.11 мас. % соответственно. При этом, глинистый горизонт является селективным концентратором тяжелой группы РЗЭ (Santana et al., 2015).

Р. Кабелла с соавторами установили, что в терригенных породах в условиях пумпеллиит-актинолитовой фации ( $3 \le P \le 4$  кбар и  $300 \le T \le 350$  °C) монацит-(Ce) и ксенотим-(Y) имеют синметаморфическое аутигенное происхождение, которое связано с локальной мобилизацией и переотложением РЗЭ в процессе метаморфизма глинистой фракции (Cabella et al., 2001).

Нестабильность обломочного монацита и ксенотима при диагенезе и их новообразование при слабом метаморфизме рассматривается в работе (Overstreet, 1967), а Г. Францет с соавторами установили повышение растворимости компонентов монацита и ксенотима при повышении температуры метаморфизма (Franz et al., 1996).

В. Хайнрих с соавторами (1997) и Р. Гратц и В. Хайнрих (1997), экспериментально исследовавшие систему монацит-ксенотим при гидротермальном метаморфизме в метапелитах, пришли к выводу, что в обеих кристаллизующихся фазах в интервале температур 400–700 °C при давлении от 3 до 5 кбар концентрации основных элементов не зависят от степени метаморфизма, а связаны только с валовом составов горных пород (Heinrich et al., 1997). В то же время, при увеличении степени метаморфизма повышается концентрация тяжелой группы РЗЭ в монаците и Sm и Nd в ксенотиме.

Приведенный выше материал позволяет, в первом приближении, охарактеризовать механизмы формирования ксенотимовой минерализации в структурно вещественных комплексах Башкирского мегантиклинория.

В экзоконтактовых породах Суранского разреза перераспределение РЗЭ происходит при термальном воздействии габбро-долеритов на породы рамы и, возможно, при флюидном массопереносе части РЗЭ из магматических пород в осадочные (рис. 2, 3). Такой двойной механизм перераспределения и концентрации РЗЭ приводит к образованию двух форм выделения ксенотима-(Y): парагенетических срастаний с монацитом-(Ce) (рис. 4, *a*, *б*), свидетельствующих об отсутствии разделения РЗЭ на тяжелую и легкую группы, и самостоятельных ксеноморфных выделений ксенотима-(Y) (рис. 4, *в*, *г*). Следует подчеркнуть, что более поздний стрессовый метаморфизм, который характеризуется относительно высоким давлением при низкой температуре (Ковалев и др., 2020), не приводит к образованию новых редкоземельных минералов, что подтверждается отсутствием находок ксенотима-(Y) за пределами экзоконтактовой зоны, в неизмененных породах, а также присутствием "растащенных" удлиненно-шестоватых выделений монацита-(Ce) (Ковалев и др., 2017).

Механизмы метаморфогенного минералообразования в породах Шатакского комплекса более разнообразны в силу особенностей геологического строения и сложности процессов метаморфизма. В частности, при общей принадлежности пород этого комплекса к зеленосланцевой фации, среди них выделяются производные субщелочного (пропилитизация, скарнирование), кислотно-щелочного (березитизация), щелочного и кремнещелочного (серицитизация, калишпатизация, альбитизация) метасоматоза и кислотного выщелачивания (окварцевание) (Ковалев, Ковалев, 2020). Как было показано выше, в породах комплекса ксенотим-(Y) обнаружен в виде микропрожилков и в виде отторочек на кристаллах циркона (рис. 4). В этом случае примечательным является присутствие в составе "прожилкового" ксенотима-(Y) примесей Sm и Nd (табл. 1), что по мнению (Heinrich et al., 1997) свидетельствует об увеличении степени метаморфизма пород комплекса. Здесь же необходимо подчеркнуть, что ксенотимовая минерализация установлена в цементе конгломератов, то есть в данном случае главенствующую роль играют фильтрационные свойства субстрата и так же, как и в Суранском разрезе, различные формы проявления ксенотимовой минерализации фиксируют изменения параметров метаморфизма.

Метаморфогенное (метаморфогенно-гидротермальное) происхождение редкоземельных фосфатов восточной подзоны Башкирского мегантиклинория и ксенотимовой минерализации в частности, подтверждается тесной пространственной совмещенностью ареала обломочных неокатанных зерен редкоземельных фосфатов с зоной развития метаморфических пород рифея и венда, расположенной восточнее Юрюзано-Зюраткульского глубинного разлома (рис. 1); наличием монацита-(Се) и ксенотима-(У) в элювии кристаллических сланцев и частым присутствием в новообразованных фосфатах в виде включений углистого и рудного материала (Алексеев, Тимофеева, 2008). Редкоземельная минерализация в породах восточной подзоны Башкирского мегантиклинория сформировалась из продуктов разрушения гранитоидов, являвшихся одним из источников поступления кластогенного материала при образовании осадочных пород ранне-среднерифейского возраста и/или перекристаллизации фосфатсодержащего цемента терригенных пород. При этом миграционные свойства редкоземельных элементов, их селективное накопление в определенного вида осадках (Santana et al., 2015), а также формирование ксенотима-(Y) и монацита-(Ce) уже при низких степенях метаморфизма (Overstreet, 1967; Franz al., 1996), являются механизмами образования редкоземельных минералов. Присутствие в химическом составе ксенотима-(Y) примесей Sm и Nd (табл. 2) свидетельствует об увеличении степени метаморфизма (Heinrich et al., 1997). Таким образом, генетические условия формирования ксенотимовой минерализации хорошо укладываются схему закономерного изменения термобарических параметров метаморфизма в субширотном направлении в пределах восточного крыла Башкирского мегантиклинория (Ковалев и др., 2018).

#### выводы

1. Анализ содержаний и характера распределения редкоземельных элементов в породах структурно-вещественных комплексов Башкирского мегантиклинория свидетельствует о значительной подвижности лантаноидов при метаморфизме, обусловленной как составом и строением субстрата, так и степенью/параметрами его изменения.

2. В процессе метаморфического изменения терригенных пород детритовый циркон выступает в качестве селективного концентратора тяжелой группы редкоземельных элементов. Механизмом, обеспечивающим возможность присутствия значительного количества ионов Y и геохимически близких к нему тяжелых РЗЭ в кристаллической решетке циркона, является изоморфное замещение циркония иттрием.

3. Механизмы образования ксенотимовой минерализации метаморфогенного типа разнообразны и контролируются составом субстрата, миграционно-сорбционными свойствами редкоземельных элементов и параметрами метаморфизма.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Алексеев А.А., Тимофеева Е.А. Редкоземельные фосфаты в горных породах и аллювиальных отложениях западного склона Южного Урала // Литосфера. **2008**. № 1. С. 140–145.

Алексеев А.А., Ковалев С.Г., Тимофеева Е.А. Белорецкий метаморфический комплекс. Уфа.: ИГ УНЦ РАН, ООО "ДизайнПолиграфСервис", **2009**. 208 с.

*Беккер Ю.Р.* Литологические особенности олигомиктовых пород девона алмазоносных районов Южного Урала / 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.

Ковалев С.Г., Мичурин С.В., Тимофеева Е.А. U-Th-REE-минерализация западного склона Южного Урала (распространение, формы нахождения, генезис) / Материалы Годичного собрания РМО. Санкт-Петербург: РМО, СПбГИ, 6–8 октября 2009 года. Санкт-Петербург, **2009**. С. 69–71.

Ковалев С.Г., Высоцкий И.В., Пучков В.Н., Маслов А.В., Гареев Э.З. Геохимическая специализация структурно-вещественных комплексов Башкирского мегантиклинория. Уфа: Дизайн Пресс, **2013**. 268 с.

Ковалев С.Г., Ковалев С.С., Высоцкий С.И. Торий-редкоземельная минерализация в докембрийских породах Башкирского мегантиклинория: видовое разнообразие и генезис // ЗРМО. **2017**. Т. 146. № 5. С. 59–80.

Ковалев С.Г., Маслов А.В., Ковалев С.С. Минералого-геохимические аспекты поведения редкоземельных элементов при метаморфизме (на примере верхнедокембрийских структурновещественных комплексов Башкирского мегантиклинория, Южный Урал) // Георесурсы. **2020**. Т. 22. № 2. С. 56–66.

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

Ковалев С.Г., Тимофеева Е.А. Геохимия эклогитов Белорецкого комплекса (Южный Урал) и генетическая природа их протолитов // Литосфера. **2017**. Т. 17. № 2. С. 27–48.

*Макеев А.Б., Скублов С.Г.* Иттриево-редкоземельные цирконы Тимана: геохимия и промышленное значение // Геохимия. **2016**. № 9. С. 821–828.

Маслов А.В., Ножкин А.Д., Подковыров В.Н., Летникова Е.Ф., Туркина О.М., Гражданкин Д.В., Дмитриева Н.В., Ишерская М.В., Крупенин М.Т., Ронкин Ю.Л., Гареев Э.З., Вещева С.В., Лепихина О.П. Геохимия тонкозернистых терригенных пород верхнего докембрия Северной Евразии. Екатеринбург: УрО РАН, **2008**. 274 с.

*Маслов А.В., Ковалев С.Г.* Благороднометалльная специализация терригенных пород нижнего и среднего рифея Башкирского антиклинория (Южный Урал) // Геология и минеральносырьевые ресурсы Сибири. **2014**. № S3-2. С. 14–17.

Мигдисов А.А., Балашов Ю.А., Шарков И.В., Шерстенников О.Г., Ронов А.Б. Распространенность редкоземельных элементов в главных литологических типах пород осадочного чехла Русской платформы // Геохимия. **1994**. № 6. С. 789–803.

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

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 // Докл. РАН. **2011**. Т. 441. № 6. С. 792–799.

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

## Xenotime Mineralization in Various Structural-Substantial Complexes of the Bashkir Meganticlinorium (The South Urals)

## S. G. Kovalev<sup>a</sup>, \* and S. S. Kovalev<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Institute of Geology – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre RAS, Ufa, Russia \*e-mail: kovalev@ufaras.ru

The article presents data on abundence of xenotime mineralization and conditions of its formation in various structural-substantial complexes of the Bashkir meganticlinorium. Analysis of REE contents and nature of their distribution in rocks of various complexes indicate their significant mobility during metamorphism, due to both the composition and structure of the substrate, and the degree / parameters of its alteration. In the process of metamorphic alteration of terrigenous rocks, the detrital zircon acts as a selective concentrator of the heavy REE. The mechanism providing the presence of a significant amount of Y ions and geochemically close heavy REE in the crystal lattice of zircon is the isomorphic substitution of zirconium by yttrium. It has been revealed that the mechanisms of formation of the metamorphogenic xenotime mineralization are diverse, and they are controlled by the composition of substrate, the migration-sorption properties of REE and parameters of metamorphism.

*Keywords:* Bashkir meganticlinorium, xenotime mineralization, rare earth elements, metamorphism, metamorphogenic mineral formation

#### REFERENCES

Alekseev A.A., Kovalev S.G., Timofeeva E.A. Beloretsk metamorphic complex. Ufa: IG UC RAS, OOO DesignPoligrafService, **2009**. 208 p. (*in Russian*).

Alekseev A.A., Timofeeva E.A. Rare earth phosphates in rocks and alluvial deposits of the western slope of the Southern Urals. Lithosphere. 2008. N 1. P. 140–145 (in Russian).

*Becker Yu.R.* Lithological features of Devonian oligomictic rocks of diamondiferous regions of the South Urals. In: *Geology and minerals of the Urals and Turgai*. Leningrad: VSEGEI, **1960**. P. 73–102 (*in Russian*).

Bulakh A.G. Guidelines and tables for calculating mineral formulas. Moscow: Nedra, 1967. 141 p. Cabella R., Lucchetti G., Marescotti P. Authigenic monazite and xenotime from pelitic metacherts in pumpellyite–actinolite-facies conditions, Sestri-Voltaggio Zone, central Liguria, Italy. Canad. Miner. 2001. Vol. 39. P. 717–727.

*Fedotova A.A., Bibikova E.V., Simakin S.G.* Geochemistry of zircon (ion microprobe data) as an indicator of the genesis of a mineral in geochronological studies. *Geochem. Int.* **2008**. N 9. P. 980–997.

*Franz G., Anderehs G., and Rhede D.* Crystal chemistry of monazite and xenotime from Saxothuringian-Moldanubian metapelites, NE Bavaria, Germany. *Eur. J. Mineral.* **1996**. Vol. 8. N 5. P. 1097–1118.

*Gratz R., Heinrich W.* Monazite-xenotime thermobarometry: Experimental calibration of the miscibility gap in the binary system CePO<sub>4</sub>-YPO<sub>4</sub>. *Amer. Miner.* **1997**. Vol. 82. P. 772–780.

*Harley S.L., Kelly N.M., Moller A.* Zircon behaviour and the thermal histories of mountain chains. *Elements.* **2007**. Vol. 3. P. 25–30.

*Hay D.C.*, *Dempster T.J.* Zircon behaviour during low-temperature metamorphism. *J. Petrol.* **2009**. Vol. 50. N 4. P. 571–589.

https://doi.org/10.1093/petrology/egp011

*Heinrich W., Andrehs G., Franz G.* Monazite-xenotime miscibility gap thermometry. I. An empirical calibration. *J. Metamorphic Geol.* **1997**. Vol. 15. N 1. P. 3–16.

*Hoskin P.W.O.* The composition of zircon and igneous and metamorphic petrogenesis. *Rev. Miner. Geochem.* **2003**. Vol. 53. N 1. P. 27–62.

Kovalev S.G., Kovalev S.S., Vysotsky S.I. Thorium-rare earth mineralization in Precambrian rocks of the Bashkirian meganticlinorium: species diversity and genesis. Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.). 2017. Vol. 146. N 5. P. 59–80 (in Russian).

*Kovalev S.G., Maslov A.V., Kovalev S.S.* 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 Bashkirian meganticlinorium, South Urals). *Georesursy.* **2020**. Vol. 22. N 2. P. 56–66 (*in Russian*).

Kovalev S.G., Michurin S.V., Timofeeva E.A. U-Th-REE-mineralization of the western slope of the Southern Urals (distribution, forms of occurrence, genesis). In: *Materials of the Annual Meeting of the RMO*. Saint Petersburg: Russian Mineralogical Society, SaintPetersburg State Mining Institute, 6–8 October 2009. Saint Petersburg, **2009**. P. 69–71 (*in Russian*).

*Kovalev S.G., Puchkov V.N., Kovalev S.G., Vysotsky S.I.* The first data on the quantitative assessment of the parameters of the Vendian metamorphism in the eastern part of the Bashkirian meganticlinorium. *Doklady Earth Sci.* **2018**. Vol. 483. N 1. P. 1418–1422.

*Kovalev S.G., Timofeeva E.A.* Geochemistry of eclogites of the Beloretsk complex (South Urals) and the genetic nature of their protoliths. *Lithosphere.* **2017**. Vol. 17. N 2. P. 27–48 (*in Russian*).

Kovalev S.G., Vysotsky I.V., Puchkov V.N., Maslov A.V., Gareev E.Z. Geochemical specialization of structural-material complexes of the Bashkirian meganticlinorium. Ufa: Design Press, **2013**. 268 p. (*in Russian*).

*Makeev A.B., Skublov S.G.* Y–REE-Rich zircons of the Timan region: geochemistry and economic significance. *Geochem. Int.* **2016**. N 9. P. 788–796.

*Maslov A.V., Kovalev S.G.* Noble metal specialization of terrigenous rocks of the Lower and Middle Riphean of the Bashkir anticlinorium (South Urals). *Geology and mineral resources of Siberia.* **2014**. N S3-2. P. 14–17 (*in Russian*).

Maslov A.V., Nozhkin A.D., Podkovyrov V.N., Letnikova E.F., Turkina O.M., Grazhdankin D.V., Dmitrieva N.V., Isherskaya M.V., Krupenin M T., Ronkin Yu.L., Gareev E.Z., Veshcheva S.V., Lepikhina O.P. Geochemistry of fine-grained terrigenous rocks of the Upper Precambrian of Northern Eurasia. Ekaterinburg: UB RAS, **2008**. 274 p. (*in Russian*).

*Migdisov A.A., Balashov Yu.A., Sharkov I.V., Sherstennikov O.G., Ronov A.B.* The abundance of rare earth elements in the main lithological types of rocks of the sedimentary cover of the Russian Platform. *Geokhimiya.* **1994.** N 6. P. 789–803 (*in Russian*).

*Orlova M.T.* Accessory minerals of ancient silent strata of the western slope of the Southern Urals. In: *Geology and minerals of the Urals.* Leningrad: VSEGEI, **1960**. P. 31–43 (*in Russian*).

Overstreet W.C. The geologic occurrence of monazite. Professional Pap. 1967. Professional Paper 530. P. 1–327.

*Rudnick R.L., Gao S.* Composition of the continental crust. *Treatise on Geochemistry*. **2003**. Vol. 3. P. 1–64.

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

Skublov S.G., Marin Yu.B., Galankina O.L., Simakin S.G., Myskova T.A., Astafiev B.Yu. The first discovery of abnormal (Y+REE)-enriched zircons in rocks of the Baltic shield. Doklady Earth Sci. **2011.** Vol. 441. N 2. P. 1724–1731.