

**МЕТАМОРФИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ
REE-МИНЕРАЛОВ В УГЛЕРОДИСТЫХ СЛАНЦАХ
ТИМ-ЯСТРЕБОВСКОЙ СТРУКТУРЫ,
ВОРОНЕЖСКИЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ МАССИВ****К. А. Савко, Е. Х. Кориш, С. М. Пилюгин***Воронежский государственный университет**Поступила в редакцию 30 сентября 2009 г.*

Аннотация. В палеопротерозойских углеродистых сланцах Тим-Ястребовской структуры установлена REE-минерализация, представленная силикатами – алланит, торит, хаттонит; фтор-карбонатами – бастнезит, синхизит; фосфатами – монацит, ксенотим, REE-содержащий апатит.

Реакционные структуры с участием бастнезита и алланита предполагают, что бастнезит был источником LREE-элементов для образования более высокотемпературных алланита и монацита. Это подтверждается распределением REE-элементов в монаците, алланите и бастнезите, которые почти не отличаются друг от друга и характеризуются резким преобладанием легких REE-элементов. Многочисленные включения и структуры замещения апатита монацитом предполагают участие REE-обогащенного апатита в образовании монацита.

Смену LREE-минералов при зональном метаморфизме в диапазоне 350–550 °С можно описать как серию последовательных переходов: 1) $Mnz \rightarrow Aln$, $Bst \rightarrow Aln$ и 2) $Bst \rightarrow Mnz$, $Ap_{LREE} \rightarrow Mnz$, интерпретируемых проградными метаморфическими реакциями.

Ключевые слова: REE-минерализация, алланит, торит, хаттонит, бастнезит, синхизит, монацит, ксенотим, REE-содержащий апатит, метаморфические реакции.

Abstract. The REE-mineralization was discovered in the carbonaceous schists within the Tim-Yastrebovsky Paleorift including the silicates – allanite, thorite, huttonite; the fluor-carbonates – bastnesite, synchysite; the phosphates – monazite, xenotime, REE-bearing apatite.

The bastnesite and allanite reaction structures propose that bastnesite was the LREE-elements source for the metamorphic allanite and monazite. This possibility is supported by REE-distribution in allanite, bastnesite and monazite. Numerous inclusions monazite in apatite and the apatite alteration by monazite propose the REE-bearing apatite participation at the monazite forming reactions.

The LREE-minerals sequence may describe as series of the sequential changing: 1) $Mnz \rightarrow Aln$, $Bst \rightarrow Aln$ and 2) $Bst \rightarrow Mnz$, $Ap_{LREE} \rightarrow Mnz$ interpreted as the metamorphic reactions.

Key words: REE-mineralization, allanite, thorite, huttonite, bastnesite, synchysite, monazite, xenotime, REE-bearing apatite, metamorphic reactions

Введение

В последние несколько десятилетий был достигнут значительный прогресс в расшифровке эволюции метаморфических событий на основе изучения фазовых равновесий индекс-минералов, минеральной геотермобарометрии и прецизионных изотопных датировок абсолютного возраста. Исследование

парагенезисов аксессуарных, прежде всего, редкоземельных минералов при метаморфизме началось совсем недавно. Интерес к ним обусловлен быстро развивающимися методами химического *in situ* (CHIME) и локального изотопного (SHRIMP) датирования метаморфических событий по минералам, которые могут содержать в заметных количествах Th, Pb и U, например: монацит, ксенотим, торит, алланит, сфен и др.

Реакции роста и разложения REE-минералов при метаморфизме почти не изучены. Существуют две точки зрения: 1) образование и разложение REE-фаз при метаморфизме происходит без участия породообразующих алюмосиликатов, практически не содержащих REE-элементов; 2) REE-минералы, в основном монацит и ксенотим, образуются как побочные продукты реакций с участием алюмосиликатов (гранат, андалузит, ставролит, хлорит и др.) при высвобождении из них REE-элементов (Spearg, Pyle, 2003), содержащихся в них на уровне десятков ppm.

В палеопротерозойских углеродистых сланцах Тим-Ястребовской структуры Воронежского кристаллического массива (ВКМ) была установлена акцессорная минерализация, представленная фосфатами (монацит, ксенотим, REE-апатит), фтор-карбонатами (бастнезит, синхизит) и силикатами (алланит, хаттонит, торит) редких земель. Эти REE-минералы могут находиться в реакционных взаимоотношениях как друг с другом, так и с хлоритом, образующим обособления (кластеры) в углеродистых сланцах.

Настоящая статья посвящена интерпретации структурных взаимоотношений REE-содержащих минералов в углеродистых метапелитах Тим-Ястребовской структуры с целью определения реакций образования, роста и разложения минеральных фаз при низко- и среднетемпературном метаморфизме.

Петрография и петрохимия углеродистых сланцев

Метаосадочные породы тимской свиты представляют собой серые, темно-серые до черных, часто с зеленоватым оттенком тонко- и мелкозернистые породы. По размеру зерен, соотношению хлорита, слюд и кварц-полевошпатового агрегата наблюдаются переходы от метааллевропелитовых сланцев до метапсаммитов. В них наблюдается метапсаммитовая структура, характеризующаяся присутствием в породах обломочных зерен кварца различной степени окатанности. Структура сланцев и основной массы в метапсаммитах лепидогранобластовая. При появлении крупных (до 2–3 мм) зерен метаморфических минералов структура пород становится порфиробластовой.

Углеродистые слюдиисто-кварцевые сланцы являются наиболее распространенным типом пород в разрезах тимской свиты. Главными породообразующими минералами сланцев наряду с кварцем являются мусковит, биотит, хлорит, пирит. В небольших количествах присутствует кальцит.

Слюды, как правило, представлены мелкими чешуйками размером сотые доли миллиметра, «за-

пыленными» тонкодисперсным углистым веществом, делающим минералы практически непрозрачными.

Хлорит широко распространен в изученных высокоуглеродистых сланцах и образует как довольно крупные лейсты (до 0,3 мм) и их скопления (кластеры), так и мелкие (0,05 мм) чешуйки зеленовато-бурого цвета. В низкотемпературных хлоритах наблюдаются широкие вариации железистости – $X_{Fe} = 0,53–0,89 \%$.

Тимские высокоуглеродистые сланцы обогащены сульфидами. Количество сульфидов коррелируется с содержанием углеродистого вещества. Сульфидная минерализация представлена пиритом, пирротинном, халькопиритом, сфалеритом, молибденитом, пентландитом, марказитом, арсенопиритом, макинавитом, галенитом (Чернышов, 2007). Сульфиды образуют тонкую вкрапленность в углеродистой массе, гнезда мелкокристаллического пирротина и пирита (до первых сантиметров) и крупные кристаллы в породе. Суммарное количество сульфидов в породе может достигать 30 модальных процентов.

Углеродистое вещество встречается в пылевидной тонкорассеянной форме, образует линзовидные, струйчатые выделения, обнаруживаются и практически мономинеральные скопления графита.

REE-минерализация приурочена в основном к высокоуглеродистым разностям сланцев с содержанием углеродистого вещества более 10 %. В составе тимской свиты по минеральному составу можно выделить типы высокоуглеродистых сланцев: гранат-кварц-биотитовые, двуслюдяные, кварц-биотитовые, кварц-мусковитовые, кварц-графитовые и хлорит-биотит-мусковитовые. Все перечисленные разности углеродистых сланцев переслаиваются в разрезе свиты с малоуглеродистыми и безуглеродистыми кварц-биотитовыми и двуслюдяными сланцами, прослоями доломитов, кварцитов и кварцитопесчаников. Для высокоуглеродистых сланцев тимской свиты характерно разнообразие минерального состава и, как следствие, свои петрохимические особенности. Но в целом, все типы высокоуглеродистых сланцев отличаются высоким содержанием органического углерода ($C_{орг} > 10 \%$), серы, фосфора, железа, причем FeO резко преобладает над Fe_2O_3 (табл. 1).

Петрохимические особенности для кварц-мусковит-углеродистых сланцев заключаются в преобладании CaO над MgO, FeO над Fe_2O_3 при общем содержании железа, близком к кларковому, и резком преобладании K_2O над Na_2O (табл. 1). Их состав отличают повышенные концентрации серы и $C_{орг}$ ($C_{орг} > 15 \%$), а также низкая карбонатность.

Таблица 1

Химический состав углеродсодержащих пород нижнетимской подсвиты тимской свиты, вес. %

Химические соединения	Кварц-мусковитовые, мусковит-кварцевые углеродистые сланцы													
	№ скважины / глубина													
	3066/279	3066/280	3066/281	3066/215	3054/360	3526/222	3526/298	3063/300	3063/579	3063/627	3523/380	3523/418	3523/418	3523/418
SiO ₂	57,50	57,60	58,20	51,80	65,22	56,80	49,66	62,69	55,86	51,66	54,60	61,31	51,16	51,16
TiO ₂	0,56	0,57	0,53	0,55	0,52	0,43	0,48	0,61	0,87	0,92	0,38	0,45	0,45	0,45
Al ₂ O ₃	9,90	13,23	9,10	10,30	13,37	11,92	11,23	11,64	13,57	15,61	16,00	11,03	14,55	14,55
Fe ₂ O ₃	1,83	4,18	2,24	4,93	0,87	2,73	3,05	2,39	1,85	1,86	0,12	0,95	1,23	1,23
FeO	3,20		3,27	3,98	4,17	1,86	0,79	1,81	7,39	7,66	4,09	2,83	4,91	4,91
MnO	0,08	0,05	0,07	0,07	0,07	0,05	0,26	0,11	0,14	0,098	0,06	0,05	0,12	0,12
MgO	1,44	1,31	0,1	0,1	1,04	2,01	0,87	3,34	2,30	1,50	1,17	1,21	1,22	1,22
CaO	1,33	0,75	2,21	2,21	0,73	0,93	3,87	2,72	2,16	2,56	0,93	0,98	1,94	1,94
Na ₂ O	0,25	0,14	0,30	0,20	0,23	0,15	0,34	0,94	1,80	1,06	0,54	0,30	1,16	1,16
K ₂ O	3,50	3,15	4,24	3,57	3,40	3,08	2,88	1,87	3,22	5,07	3,78	3,40	2,40	2,40
P ₂ O ₅	0,3	0,17	0,23	0,25	0,09	0,12	0,02	0,14	0,38	0,56	0,06	0,06	0,08	0,08
CO ₂	0,2	—	1,10	1,32	0,16	—	2,14	—	—	0,30	0,50	—	0,27	0,27
S _{орг}	17,7	17,0	15,56	16,0	6,5	15,2	18,0	9,0	6,0	6,2	16,0	15,0	16,8	16,8
S _{общ}	1,28	2,41	1,19	2,46	1,90	2,33	2,35	1,48	4,42	4,38	1,55	1,57	2,34	2,34

Продолжение табл. 1

Химические соединения	Кварц-биогитовые углеродистые сланцы													
	№ скважины / глубина													
	3052/229	3052/230	3052/232	3052/233	3063/224	3053/217	3523/303	3039/255	3613/373	3066/220	3066/240	3066/243	3066/275	3066/275
SiO ₂	49,50	56,10	62,70	63,60	55,80	58,30	53,88	54,58	46,69	47,70	47,50	45,70	55,20	55,20
TiO ₂	0,45	0,42	0,5	0,55	0,61	0,82	0,48	0,51	0,69	0,53	0,62	0,50	0,60	0,60
Al ₂ O ₃	5,50	5,60	5,80	7,40	13,30	9,80	14,87	11,96	11,88	9,10	9,60	8,00	11,30	11,30
Fe ₂ O ₃	13,46	7,24	5,31	4,11	1,94	2,13	2,35	1,80	1,54	10,71	7,67	12,45	3,26	3,26
FeO	5,76	5,84	6,33	6,97	5,55	7,33	2,36	4,59	11,03	3,13	2,84	2,63	5,69	5,69
MnO	0,03	0,04	0,05	0,03	0,37	0,68	0,02	0,04	0,18	0,15	0,16	0,25	0,14	0,14
MgO	0,1	0,39	2,05	0,32	5,76	6,16	2,68	5,46	1,94	1,58	2,45	2,24	1,50	1,50
CaO	2,10	2,21	1,66	0,99	1,11	0,88	5,82	2,09	2,61	1,10	1,33	1,44	1,22	1,22
Na ₂ O	0,3	0,24	0,27	0,34	0,333	0,18	0,62	0,31	1,44	0,21	0,34	0,19	0,32	0,32
K ₂ O	2,30	2,30	1,75	2,15	4,35	1,80	0,96	2,60	2,58	2,26	2,80	2,26	3,20	3,20
P ₂ O ₅	0,68	1,45	0,58	0,26	0,17	0,18	0,10	0,09	0,22	0,31	0,28	0,39	0,20	0,20
CO ₂	1,10	0,2	0,2	0,44	0,2	0,2	—	0,11	—	0,88	1,52	0,2	0,2	0,2
S _{орг}	10,50	14,5	9,9	8,8	8,5	8,6	11,14	15,0	14,0	15,5	15,3	17,5	15,4	15,4
S _{общ}	6,16	3,29	2,66	2,25	0,76	0,68	1,81	1,01	5,45	4,33	3,28	4,76	1,77	1,77

Методы исследования

Все изученные образцы представляют собой керн скважин, детально описанный при проведении полевых работ. Из них были изготовлены прозрачно-полированные шлифы, изученные сначала оптически, а затем на растровом электронном микроскопе Jeol 6380 LV с энергодисперсионным анализатором INCA 250 (ВГУ) и на растровом электронном микроскопе TESCAN VEGA II XMU с энергодисперсионным анализатором INCA X-SIGHT (ИЭМ РАН). REE-минералы идентифицированы с помощью оптической микроскопии и в отраженных электронах. Количественные анализы выполнялись с использованием синтетических стандартов REE-элементов.

Условия локальных анализов минералов, проводимых на микроскопе Jeol 6380 LV: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток поглощения электронов на Cu 1–2 нА, диаметр зонда 2 мкм, фокусное расстояние 10 мм. Исследования на растровом электронном микроскопе TESCAN VEGA II XMU соответствовало ускоряющее напряжение 20 кВ, фокусное расстояние 25 мм, ток поглощения электронов на Co 0,3 нА, диаметр зонда 260 нм.

Минералогия

REE-содержащих минеральных фаз

Алланит $[\text{CaREEAl}_2\text{Fe}^{2+}\text{Si}_3\text{O}_{11}\text{O}(\text{OH})]$ – редкоземельный силикат группы эпидота, представлен двумя морфологическими типами: 1) относительно крупные призматические кристаллы (порфиробласты) с хорошо выраженной спайностью в матрице размером до 500 мкм по длинной оси в тесной ассоциации с сульфидами и включениями бастнезита (рис. 1, а, б, д, е); 2) мелкие удлиненные зерна размером до 50 мкм (обычно 5–20 мкм) по удлинению локализованные в хлоритовых кластерах (рис. 1, в, г; рис. 2, а, б, г–е). Помимо хлорита, алланит второго типа (2) находится в тесной ассоциации с бастнезитом, пиритом, рутилом (рис. 2, б, г), реже монацитом (рис. 2, а, д, е). По составу крупные таблитчатые алланиты первого типа (1) зональны по железу, количество которого уменьшается от центральных к краевым частям зерен (табл. 2). Алланиты (1) обогащены по сравнению с алланитами (2) содержаниями FeO и REE-элементов. Отметим, что зональных кристаллов с переходами от алланита к клиноцоизиту, как в других регионах [9], не наблюдалось.

В алланите среди REE-элементов преобладает церий (8,4–11,4 % Ce_2O_3), почти в два раза превышающий содержание лантана (3,6–6,4 % La_2O_3)

(табл. 2). Кроме них, в заметных количествах присутствует неодим (1,8–4,0 % Nd_2O_3). Отмечается некоторый избыток алюминия и кальция относительно идеальной формулы. Избыток кальция указывает на изоморфное замещение части REE^{3+} на Ca^{2+} , избыток алюминия обусловлен, соответственно, частичным замещением Fe^{2+} в структуре алланита на Al^{3+} . Алланиты из углеродистых сланцев Тим-Ястребовской структуры обогащены марганцем ($\text{MnO} = 2,87\text{--}4,20$ мас. %), что обусловлено повышенной марганцевистостью самих пород.

Существует зависимость содержаний ($\text{Fe}^{2+} + \text{Mg} + \text{Mn}$) и ($\text{Ce} + \text{La} + \text{Nd}$), что свидетельствует о гетеровалентном изоморфизме: $\text{Ca}^{2+} + \text{Al}^{3+} \rightarrow \text{REE}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$. Сумма валентности катионов 24,8–25 несколько занижена относительно идеального значения 26. Это, вероятно, объясняется замещением части кислорода на группу OH, также распространенным в алланитах.

Монацит $[(\text{LREE})\text{PO}_4]$ в углеродистых сланцах, как и алланит, может быть двух морфологических типов. Монацит первого типа представлен мелкими (до 30 мкм) зернами неправильной формы в апатите (рис. 3, г, е), иногда мелкими эмульсионными выделениями в крупных кристаллах апатита (рис. 3, а). В отдельных случаях замещает апатит по краям зерен (рис. 3, б). Монацит второго типа встречается в хлоритовых кластерах в виде зерен неправильной формы размером до 50 мкм в тесной ассоциации с сульфидами, бастнезитом, алланитом, апатитом (рис. 4, б, в, д, е). Монацит может присутствовать во включениях в пирите (рис. 4, а), иногда вместе с апатитом (рис. 4, г).

В ассоциации с алланитом в хлоритовых кластерах в большинстве случаев монацит представлен мелкими резорбированными кристаллами неправильной формы (рис. 2, а, в, д, е). Редко наблюдаются срастания очень мелких зерен ксенотима и монацита (рис. 4, д).

Отличий в химическом составе между двумя типами монацитов не установлено (табл. 3). Все они являются существенно цериевыми, содержат небольшое количество кальция. Наиболее высокие концентрации LREE, кроме Ce_2O_3 (28,7–33,3 мас. %), установлены для La_2O_3 (14,6–18,3 мас. %), Nd_2O_3 (8,8–12,4 мас. %), Pr_2O_3 (1,46–4,47 мас. %), Sm_2O_3 (0,06–4,26 мас. %) (рис. 5; табл. 3). Обычно отмечаются небольшие количества кремнезема, замещающие часть фосфора. В целом, для данных монацитов характерно высокое содержание цериевых земель в окисной форме от 66 до 72 %.

Бастнезит – фтор-карбонат редких земель группы паризита с эмпирической формулой

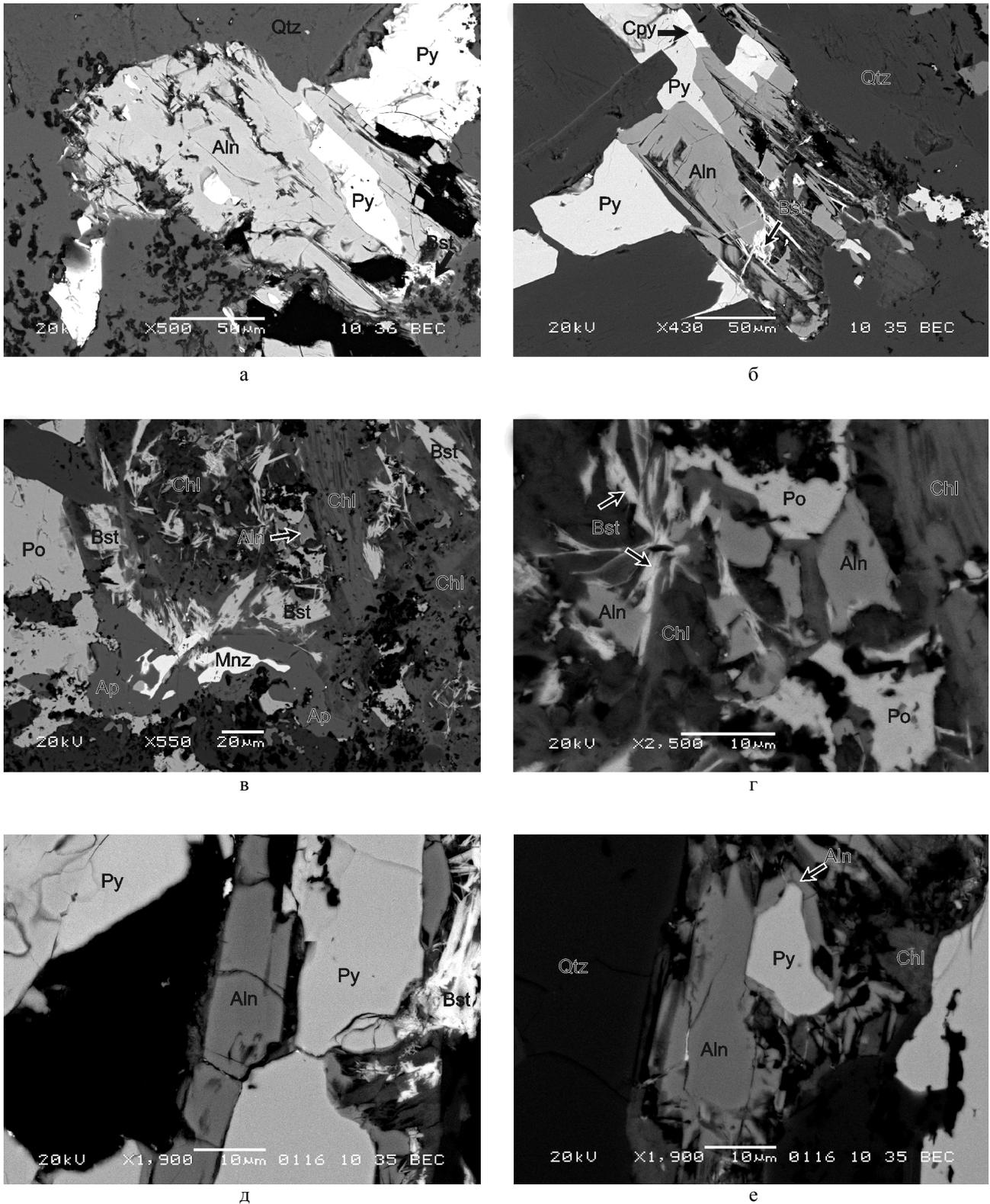


Рис. 1. Взаимоотношения алланита (Aln*) в углеродистых сланцах Тим-Ястребовской структуры:
 а, б – крупные кристаллы алланита в ассоциации с пиритом в матриксе (обр. 3527/427); в, г – мелкие зерна алланита в хлоритовых кластерах в ассоциации с бастнезитом, монацитом, апатитом и пирротинном (обр. 3620/299,5);
 д, е – каймы алланита вокруг пирита (обр. 3527/496)

* Символы минералов по [11].

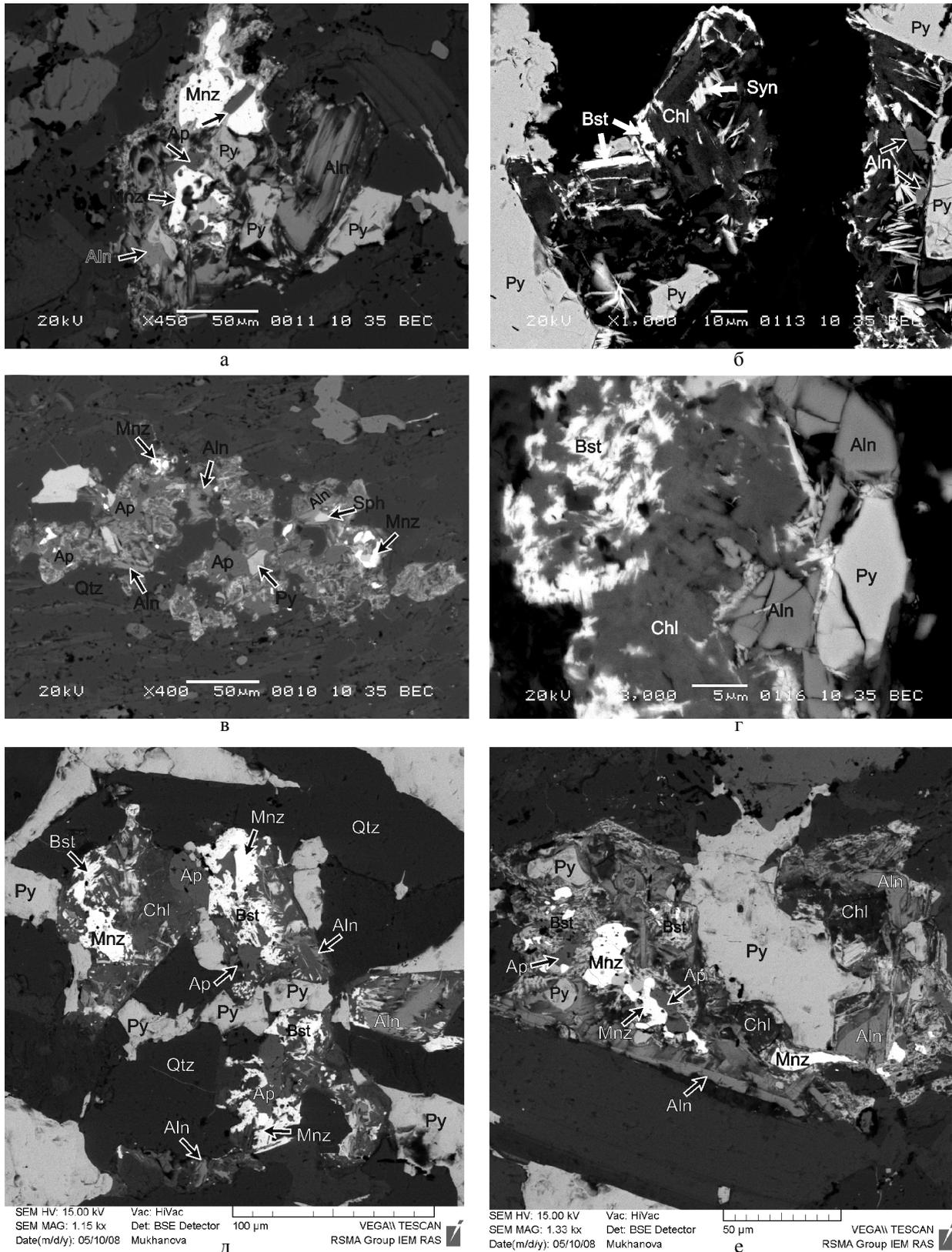


Рис. 2. Редкоземельные минералы в углеродистых сланцах Тим-Ястребовской структуры: а – взаимоотношения алланиита, монацита и апатита в хлоритовом кластере (обр. 3523/511); б – алланиит в ассоциации с бастнезитом, хлоритом и пиритом (обр. 3527/496); в – ассоциация алланиита, монацита и апатита в матрице (обр. 3523/511); г – выделения бастнезита в хлорите и алланиите в тесной ассоциации с пиритом (обр. 3527/496); д – бастнезит, монацит, алланиит и апатит в хлоритовом кластере (обр. 3523/511); е – монацит и алланиит в непосредственном контакте, также присутствуют апатит и бастнезит (обр. 3523/511)

Таблица 2

Химический состав и кристаллохимические коэффициенты алланитов из углеродистых сланцев Тим-Ястребовской структуры

Скважина / глубина	3527/496															3527/472														
	1			2			3			4			5			1			1											
№ зерна	35,15	34,61	35,38	35,23	34,49	33,60	33,29	33,95	33,35	34,91	35,04	34,44	34,44	34,65	34,84	35,73	34,84	34,65	35,09	35,84	33,58									
SiO ₂	22,88	22,90	23,01	24,35	24,28	22,90	23,43	23,36	23,51	23,90	23,32	23,92	23,92	22,32	22,45	23,40	22,45	22,32	23,14	22,99	22,57									
Al ₂ O ₃	2,81	2,17	1,69	2,37	1,96	1,80	2,01	2,71	3,56	2,06	2,33	2,31	2,31	4,11	4,11	4,21	4,11	3,15	3,13	2,89	4,39									
FeO	0,75	0,72	—	—	1,16	0,71	1,50	0,80	1,05	0,32	0,66	0,35	0,35	—	—	—	—	—	—	—	—									
Y ₂ O ₃	4,67	4,86	3,70	4,25	5,63	4,74	5,86	5,22	3,60	4,59	5,90	4,64	4,64	7,38	7,38	6,40	7,38	5,98	5,41	6,33	6,37									
La ₂ O ₃	8,38	8,72	8,84	8,80	9,21	9,04	10,80	8,97	8,48	9,70	9,03	8,90	8,90	10,86	10,86	9,97	10,86	11,41	8,46	9,89	10,45									
Ce ₂ O ₃	0,61	0,43	1,47	—	0,36	2,02	0,96	1,20	1,49	0,92	—	0,58	0,58	—	—	—	—	—	—	—	—									
Pr ₂ O ₃	3,06	3,84	4,01	3,78	2,52	3,88	2,31	3,32	2,90	3,20	1,84	3,36	3,36	3,69	3,69	3,48	3,69	2,82	2,78	2,29	2,23									
Nd ₂ O ₃	4,02	3,89	4,71	4,05	4,36	3,92	3,85	4,04	3,87	4,14	3,40	4,20	4,20	3,96	3,96	3,56	3,96	2,98	2,87	3,45	3,97									
MnO	2,57	2,71	2,43	2,77	2,44	2,35	0,16	2,58	2,42	2,71	2,68	2,16	2,16	2,80	2,37	2,80	2,37	2,45	1,99	2,35	2,34									
MgO	0,03	0,15	—	—	—	—	—	—	0,16	—	0,12	0,37	0,37	—	—	—	—	0,24	0,25	—	0,03									
Na ₂ O	14,57	14,99	14,04	14,77	13,58	14,21	14,04	13,67	14,66	14,10	14,66	14,61	14,61	12,91	12,91	13,71	12,91	14,26	15,11	14,02	13,03									
CaO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—									
TiO ₂	0,49	—	—	0,02	—	0,18	—	0,09	0,21	—	—	0,16	0,16	—	—	—	—	—	—	—	—									
PbO	—	—	—	—	—	0,66	—	0,09	0,20	0,04	0,96	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—									
ThO ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—									
UO ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,07	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—									
Сумма	99,99	99,99	99,99	100,39	99,99	100,01	98,21	100,00	99,46	100,59	100,01	100	100	103,32	102,75	103,32	102,75	100,32	98,51	100,17	98,93									
Si	2,570	2,530	2,580	2,540	2,520	2,506	2,480	2,506	2,460	2,540	2,560	2,520	2,520	2,970	2,970	2,970	2,970	2,980	3,010	3,050	2,930									
Al	1,970	1,980	1,986	2,060	2,090	2,010	2,050	2,040	2,050	2,050	2,000	2,060	2,060	2,340	2,300	2,340	2,300	2,310	2,380	2,350	2,360									
Fe	0,260	0,130	0,106	0,146	0,120	0,106	0,120	0,173	0,226	0,120	0,160	—	—	0,260	0,260	0,260	0,260	0,200	0,200	0,190	0,290									
Y	0,026	0,026	—	—	0,040	0,0260	0,053	0,026	0,040	0,013	0,026	0,013	0,013	—	—	—	—	—	—	—	—									
La	0,120	0,130	0,090	0,106	0,146	0,133	0,160	0,146	0,093	0,120	0,160	0,146	0,146	0,200	0,230	0,200	0,230	0,190	0,170	0,200	0,200									
Ce	0,226	0,240	0,240	0,213	0,240	0,253	0,293	0,240	0,226	0,240	0,240	0,240	0,240	0,300	0,340	0,300	0,340	0,360	0,270	0,310	0,330									
Pr	0,013	0,013	0,040	—	0,013	0,053	0,026	0,026	0,040	0,026	—	0,013	0,013	—	—	—	—	—	—	—	—									
Nd	0,080	0,106	0,106	0,093	0,060	0,106	0,060	0,093	0,080	0,080	0,053	0,093	0,093	0,100	0,110	0,100	0,110	0,090	0,090	0,070	0,070									
Mn	0,253	0,240	0,293	0,253	0,260	0,253	0,240	0,253	0,240	0,253	0,213	0,266	0,266	0,250	0,290	0,250	0,290	0,220	0,210	0,250	0,290									
Mg	0,280	0,293	0,266	0,293	0,260	0,260	0,213	0,280	0,260	0,293	0,290	0,240	0,240	0,350	0,300	0,350	0,300	0,310	0,250	0,300	0,300									
Ca	1,146	1,173	1,106	1,146	1,060	1,130	1,120	1,080	1,16	1,106	1,146	1,146	1,146	1,220	1,180	1,220	1,180	1,320	1,390	1,280	1,220									
Na	—	0,160	—	—	—	—	—	—	0,026	—	0,013	0,053	0,053	—	—	—	—	—	—	—	—									
Ti	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,010	0,010	0,010	0,010	0,020	0,030	0,010	—									
Pb	0,013	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—									
Th	—	—	—	—	—	0,013	—	—	0,013	—	0,013	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—									
U	—	—	0,013	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—									
Σ-REE	0,439	0,489	0,476	0,412	0,459	0,545	0,539	0,505	0,439	0,466	0,453	0,492	0,492	0,600	0,680	0,600	0,680	0,640	0,520	0,580	0,610									

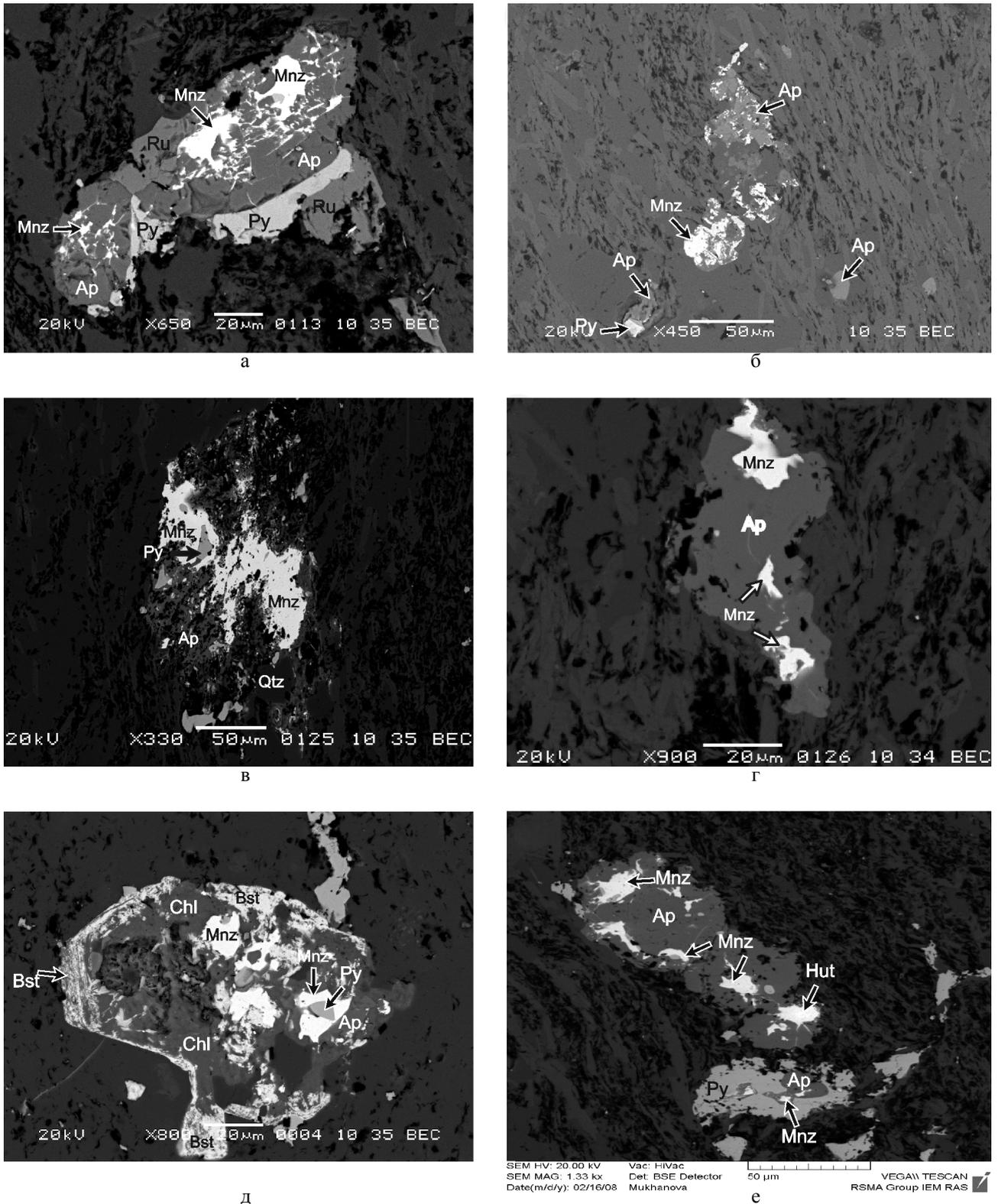


Рис. 3. Взаимоотношения апатита и монацита в углеродистых сланцах Тим-Ястребовской структуры:
 а – многочисленные выделения монацита в апатите (обр. 3527/496); б – замещение апатита монацитом в матриксе (обр. 3527/508); в – апатит и монацит в матриксе, в монаците отмечаются включения пирита (обр. 3527/508); г – бесформенные «облаковидные» включения монацита в апатите (обр. 3527/508); д – монацит, апатит и бастнезит в хлоритовом кластере (обр. 3523/573); е – включения монацита и хаттонита в апатит (обр. 3527/496)

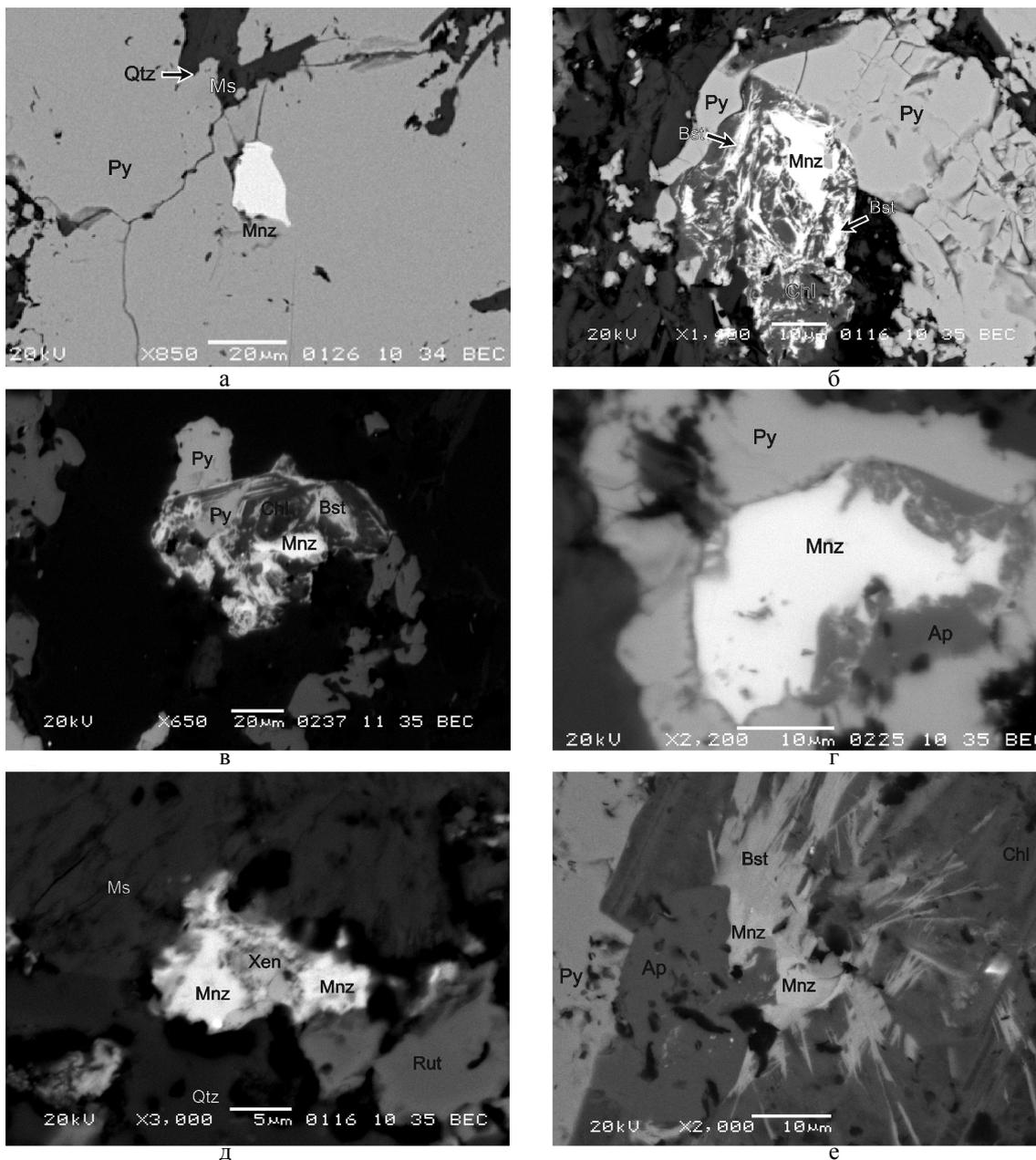


Рис. 4. Взаимоотношения монацита в углеродистых сланцах Тим-Ястребовской структуры: а – включения монацита в пирите (обр. 3527/508); б – монацит в хлорите в ассоциации с бастнезитом (обр. 3527/496); в – монацит и бастнезит в хлоритовом кластере (обр. 3523/510.5); г – реакционные взаимоотношения монацита и апатита (обр. 3527/508); д – срастания монацита и ксенотима (обр. 3527/496); е – мелкие зерна монацита и бастнезита на контакте апатита и хлорита (обр. 3620/299.5)

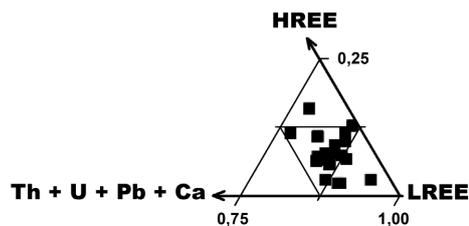
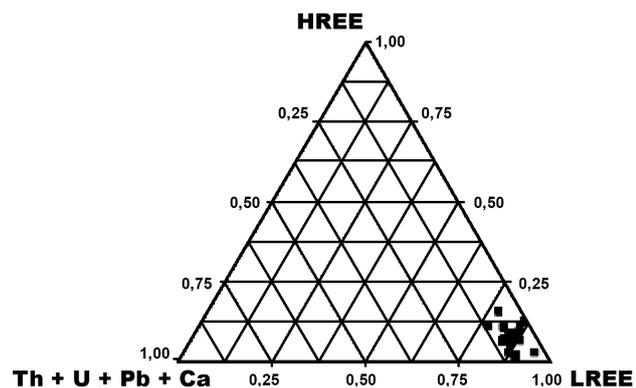


Рис. 5. Составы монацитов из углеродистых сланцев Тим-Ястребовской структуры

Таблица 3
Химический состав и кристаллохимические коэффициенты монацитов из углеродистых сланцев Тим-Ястребовской структуры

Скважина / глубина	299,5/3620				496/3527				6								
	1	2	3	4	1		2			3		4	5				
Химические соединения	№ зерна																
	P ₂ O ₅	30,02	29,45	30,15	28,51	27,54	27,93	28,12	27,70	27,14	27,26	25,30	25,78	25,94	27,40	30,12	
	SiO ₂	0,82	0,59	0,69	0,92	0,61	0,48	0,63	1,10	0,69	1,10	0,69	0,43	0,75	1,08	0,72	0,94
	ThO ₂	2,93	—	0,66	—	4,63	2,39	5,29	5,53	5,80	4,83	0,90	2,75	2,97	1,16	3,91	4,35
	UO ₃	—	—	—	—	1,23	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,93	—
	La ₂ O ₃	15,66	17,31	17,77	17,16	16,08	16,67	17,60	16,78	15,99	17,19	17,55	17,39	17,12	14,63	15,79	15,52
	Ce ₂ O ₃	30,76	32,46	33,85	33,16	30,09	32,65	33,13	30,17	28,77	31,80	33,33	33,50	28,99	33,35	30,54	30,38
	Pr ₂ O ₃	2,95	2,81	2,22	3,90	3,13	4,23	2,91	4,30	2,61	4,41	4,20	4,36	3,04	3,46	3,81	3,20
	Nd ₂ O ₃	12,05	11,66	13,23	13,43	12,15	12,25	10,66	11,14	10,58	10,09	13,37	11,49	11,29	10,66	10,60	11,01
	Sm ₂ O ₃	1,62	2,18	—	1,06	2,39	1,03	—	1,98	1,36	—	1,89	—	2,17	1,55	2,46	1,84
	Gd ₂ O ₃	1,24	1,27	—	—	1,26	1,83	1,00	1,48	2,24	1,01	1,53	1,19	1,67	0,93	1,85	1,75
	Dy ₂ O ₃	—	—	—	—	0,15	—	0,87	—	—	—	0,77	0,89	0,29	—	—	—
	Eu ₂ O ₃	—	0,87	—	—	—	1,73	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	CaO	0,76	0,50	0,37	0,43	0,55	0,44	0,52	0,65	0,81	0,86	0,3	0,61	0,39	2,79	0,87	2,11
PbO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,94	0,45	—	—	—	0,79	0,59	
Сумма	98,81	99,1	98,94	98,57	99,78	98,15	100,86	100,99	97,02	99,00	103,9	99,5	93,98	95,39	99,08	97,65	
Кристаллохимические коэффициенты	P	1,030	1,040	1,040	1,030	0,965	0,940	0,950	0,930	0,910	0,930	0,960	0,854	0,745	0,845	0,910	0,925
	Si	0,060	0,048	0,055	0,076	0,025	0,083	0,025	0,045	0,020	0,045	0,058	0,036	0,067	0,054	0,030	0,035
	Th	0,020	—	0,018	—	0,040	0,025	0,018	0,050	0,050	0,045	0,019	0,019	0,020	0,020	0,035	0,040
	U	—	—	—	—	0,005	0,010	—	—	—	0,005	—	—	—	—	0,010	—
	La	0,236	0,259	0,266	0,258	0,235	0,260	0,260	0,245	0,235	0,255	0,266	0,267	0,256	0,229	0,240	0,242
	Ce	0,529	0,522	0,528	0,520	0,435	0,480	0,510	0,485	0,435	0,470	0,536	0,539	0,478	0,537	0,465	0,580
	Pr	0,030	0,030	0,029	0,029	0,045	0,035	0,030	0,040	0,060	0,065	0,029	0,030	0,032	0,031	0,060	0,045
	Nd	0,178	0,176	0,199	0,203	0,170	0,150	0,183	0,150	0,155	0,145	0,203	0,170	0,170	0,165	0,155	0,190
	Sm	0,027	—	—	0,020	0,035	0,030	—	—	0,025	0,020	0,005	0,028	—	0,030	0,025	0,026
	Gd	0,020	—	—	—	0,030	0,025	0,015	0,020	0,030	0,015	0,027	0,028	0,029	0,028	0,025	0,025
	Dy	—	—	—	—	0,010	—	0,010	—	—	—	0,026	0,027	0,030	—	—	—
	Eu	—	—	—	—	—	0,025	—	—	—	—	—	—	—	—	0,010	—
	Ca	0,050	0,043	0,032	0,037	0,025	0,020	0,030	0,035	0,040	0,035	0,026	0,056	0,037	0,090	0,040	0,080
	Pb	—	—	—	—	—	—	0,005	—	—	0,010	0,005	—	—	—	0,010	0,005
Σ-REE	1,020	0,999	1,010	1,030	0,960	0,970	1,000	0,960	0,940	0,955	1,140	1,060	1,020	1,020	0,990	0,925	
LREE	0,795	0,823	0,815	0,807	0,715	0,740	0,788	0,740	0,695	0,790	0,831	0,836	0,766	0,797	0,765	0,720	
MREE	0,225	0,176	0,199	0,223	0,235	0,230	0,212	0,165	0,200	0,165	0,287	0,198	0,229	0,222	0,225	0,241	
HREE	—	—	—	—	0,010	—	0,010	—	—	—	0,026	0,027	0,030	—	—	—	

Продолжение табл. 3

Скважина / глубина	496/3527							511/3523			573/3523			508/3527		
	7							1	2	3	1	2	3	1	2	3
№ зерна	28,46	27,21	25,82	26,85	28,04	27,81	28,92	28,70	29,33	32,64	32,67	31,97	33,98	27,80	27,60	
P ₂ O ₅	0,71	0,54	0,89	0,17	0,83	1,51	1,98	0,38	1,33	—	—	—	—	0,85	0,84	
SiO ₂	0,92	3,34	2,88	4,54	3,21	5,15	0,85	1,59	1,28	1,08	1,96	2,37	1,39	2,36	6,69	
ThO ₂	—	—	—	—	0,18	—	—	—	—	—	—	—	—	0,40	0,32	
UO ₃	16,75	14,97	14,85	15,05	16,12	15,75	17,45	16,86	17,81	17,14	17,06	17,31	15,89	15,98	17,04	
La ₂ O ₃	30,19	29,40	30,63	29,36	31,31	30,95	33,88	33,57	36,86	33,81	33,63	33,89	33,98	28,73	30,79	
Ce ₂ O ₃	4,07	3,50	3,64	2,33	1,46	4,47	4,09	2,01	4,21	3,72	2,89	2,44	3,35	3,00	2,43	
Pr ₂ O ₃	12,21	10,95	11,55	10,33	9,30	10,89	11,87	10,88	11,64	10,51	11,58	11,26	10,98	11,04	9,51	
Nd ₂ O ₃	4,26	1,75	3,08	1,78	0,76	2,36	1,04	1,33	1,13	—	—	—	1,65	2,65	0,06	
Sm ₂ O ₃	2,43	1,44	2,14	1,86	0,20	1,80	—	—	—	—	—	—	—	1,27	1,16	
Gd ₂ O ₃	0,83	1,44	1,07	0,25	1,04	1,51	—	—	—	—	—	—	—	1,47	1,16	
Dy ₂ O ₃	0,85	—	1,47	0,60	—	1,33	0,90	—	0,87	—	—	—	—	0,89	0,99	
Eu ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	0,99	0,35	0,28	0,53	0,53	—	—	1,06	0,81	
CaO	—	1,01	0,46	0,55	—	0,73	—	0,91	0,21	—	—	—	0,53	—	—	
PbO	101,68	95,55	98,48	93,67	100,03	104,26	101,97	96,58	104,93	99,43	100,32	99,24	101,75	98,22	99,4	
Сумма	0,945	0,970	0,915	0,980	0,955	0,915	1,035	1,040	1,030	1,040	1,050	1,070	1,040	0,910	0,915	
P	0,030	0,025	0,035	0,005	0,025	0,060	0,150	0,085	0,078	—	—	—	—	0,035	0,035	
Si	0,010	0,030	0,025	0,045	0,030	0,040	0,017	0,020	0,017	0,018	0,018	0,019	0,017	0,025	0,060	
Th	—	—	—	—	—	0,006	—	—	—	—	—	—	—	0,005	0,005	
U	0,240	0,306	0,230	0,240	0,275	0,255	0,265	0,252	0,270	0,257	0,255	0,261	0,239	0,230	0,245	
La	0,435	0,450	0,465	0,470	0,475	0,444	0,545	0,508	0,543	0,541	0,548	0,549	0,536	0,405	0,440	
Ce	0,060	0,055	0,055	0,035	0,025	0,040	0,028	0,030	0,028	0,028	0,030	0,029	0,029	0,040	0,035	
Pr	0,170	0,165	0,175	0,160	0,130	0,150	0,179	0,161	0,173	0,155	0,173	0,169	0,165	0,150	0,135	
Nd	0,060	0,062	0,045	0,025	0,010	0,060	0,027	0,029	0,026	—	—	—	—	0,035	—	
Sm	0,030	0,020	0,030	0,025	0,005	0,020	—	—	—	—	—	—	—	0,040	0,015	
Gd	0,010	0,020	0,015	0,005	0,015	0,020	—	—	—	—	—	—	—	0,010	—	
Dy	0,010	—	0,020	0,010	—	0,010	0,026	—	0,027	—	—	—	—	0,015	0,015	
Eu	—	—	—	—	—	—	0,080	0,090	0,080	0,045	0,045	—	—	0,045	0,035	
Ca	—	0,010	0,005	0,005	—	0,010	—	0,020	0,023	—	—	—	—	—	—	
Pb	1,015	1,078	1,035	0,970	0,955	1,039	1,150	0,980	1,060	0,971	1,000	1,010	0,969	0,925	0,885	
Σ-REE	0,735	0,811	0,750	0,745	0,780	0,764	0,838	0,790	0,841	0,816	0,833	0,839	0,804	0,675	0,720	
LREE	0,270	0,247	0,270	0,220	0,160	0,185	0,206	0,190	0,199	0,155	0,173	0,169	0,165	0,240	0,165	
MREE	0,010	0,020	0,015	0,005	0,015	0,02	0,106	—	0,027	—	—	—	—	0,01	—	
HREE	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	

[(Ce,La)(CO₃)F], является преобладающим REE-минералом в хлоритовых кластерах. В матриксе бастнезита представлен крупными удлиненными призматическими кристаллами размером до 200 мкм по длинной оси (рис. 6, а). В хлоритовых кластерах встречаются мелкие игольчатые, розетковидные выделения размером 10–20 мкм (рис. 6, б, г, д) и каймы по хлориту (рис. 6, в), а также мельчайшие выделения в нем (см. рис. 2, б; 6 б–г). В хлоритовых кластерах бастнезит находится в тесной ассоциации с монацитом, алланитом и пиритом.

Химический состав бастнезита отличается резким преобладанием церия (24,9–37,6 % Ce₂O₃), содержание которого в два раза выше лантана (13,9–19,55 % La₂O₃), над другими элементами REE-группы (табл. 4). Из других REE-элементов в заметных количествах присутствует неодим (7,9–15,8 % Nd₂O₃) и празеодим (1,05–4,38 % Pr₂O₃). Содержание тория в бастнезитах не превышает 3,15 % ThO₂, а в некоторых зернах он не установлен. Количество кальция колеблется в широких пределах от 2 до почти 9 % CaO. Отмечаются незначительные примеси кремния и фосфора, а также близкие соотношения REE-элементов в алланитах и бастнезитах.

Вместе с бастнезитом встречается **синхизит** [Ca(Ce,La,Nd)(CO₃)₂F] – кальциевый изоморфный член ряда бастнезит–синхизит (табл. 4) в виде мелких зерен размером не более 20 мкм (см. рис. 2, б; 6, б). Синхизит отличается от бастнезита более высоким содержанием кальция (15–16 % CaO) и соответственно более низким церия (25–26 % Ce₂O₃) и лантана (12,7–15,9 % La₂O₃) (табл. 4).

Апатит в углеродистых сланцах, как монацит и алланит, представлен двумя морфологическими типами. Апатит (1) – это крупные зерна округлой, овальной или неправильной формы размером 100–350 мкм в ассоциации с пиритом и рутилом. Часто в таких апатитах присутствуют включения монацита, ксенотима и хаттонита (см. рис. 3, а, г, е), хотя встречаются и гомогенные апатиты без включений. Апатит (2) присутствует в хлоритовых кластерах в виде зерен неправильной формы размером до 50 мкм в тесной ассоциации с сульфидами, бастнезитом, алланитом, монацитом (см. рис. 1, в; 2, а, в, д, е; 3, в, д, е). Все апатиты являются фтор-апатитами.

В апатитах с включениями монацита значимые содержания REE-элементов не установлены. Некоторые зерна апатита в матриксе без включений могут содержать LREE, Th и U.

Хаттонит (ThSiO₄) встречается в виде включений в апатите вместе с монацитом и образует мелкие, неправильной формы выделения размером не

более 30 мкм (см. рис. 3, е). В химическом составе преобладает торий (38–45,6 % ThO₂), в два раза превышая содержания кремнезема (15,3–22,3 % SiO₂). Кроме того, в хаттоните присутствуют небольшие количества фосфора (до 5 % P₂O₅), кальция (до 1,7 % CaO), железа (до 1,3 % FeO), свинца (до 2 % PbO), урана. Содержание REE-элементов (Ce, Nd, La, Pr, Sm, Gd, Dy, Yb) в сумме кислородных соединений не более 8 %. Присутствие фосфора и редких земель объясняется наличием непрерывной изоморфной серии между хаттонитом и монацитом и, как следствие, парным замещением по схеме Th⁺⁴Si⁺⁴ ↔ Ce⁺³P⁺⁵.

Интерпретация минеральных равновесий

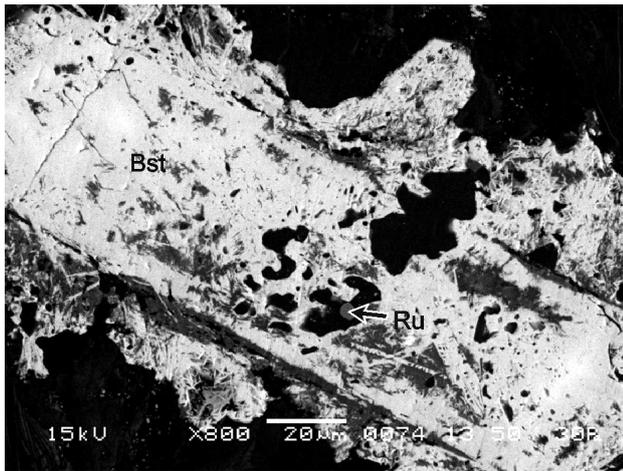
Образование алланита

Как упоминалось выше, алланит в углеродистых метapelитах тимской свиты встречается в двух типах парагенезисов: 1) в тесной ассоциации с хлоритом, пиритом и бастнезитом, где он может образовывать каймы вокруг пирита и содержать включения бастнезита как в матриксе (см. рис. 1, а, е), так и в хлоритовых кластерах (см. рис. 2, б); 2) алланит сосуществует с апатитом и монацитом в присутствии пирита и иногда бастнезита (см. рис. 2, а, в, д, е), причем монацит обнаруживает признаки резорбции.

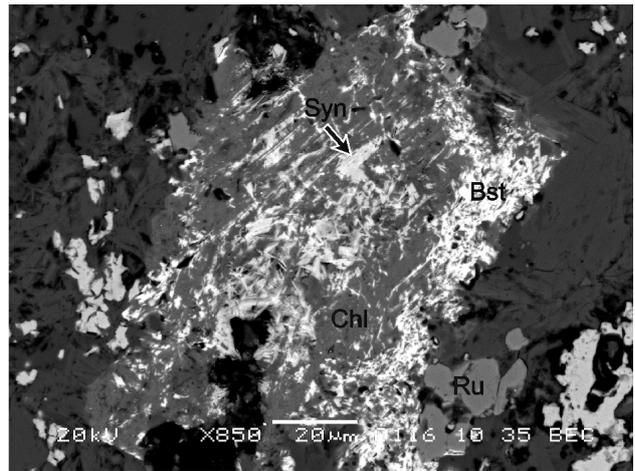
Во втором типе парагенезисов алланит образовался за счет реакции частичного разложения монацита. Подобных реакций в недавних работах [9; 21] было предложено несколько. Их объединяет присутствие кальций- и железосодержащих силикатов или карбонатов вместе с монацитом в левой части уравнения и апатита в правой, необходимых для баланса масс. Учитывая широкое развитие в наблюдаемых нами парагенезисах пирита, алланит появляется в результате подобных реакций, но с участием пирита:



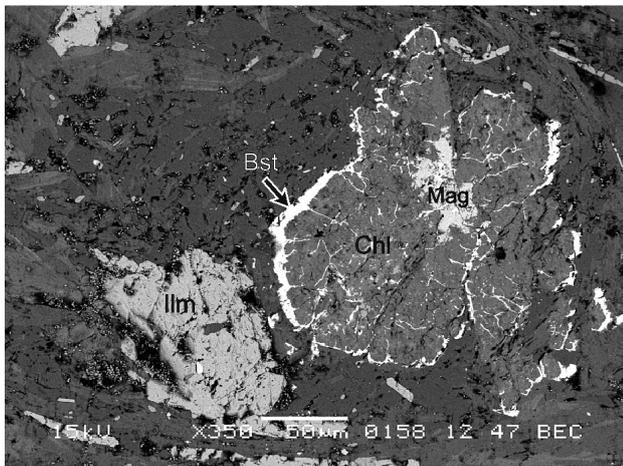
Этой реакцией нельзя объяснить появление алланита в первом типе парагенезисов без апатита и монацита. В углеродистых сланцах тимской свиты не установлены детритовые монациты, которые, возможно, не сохранились в условиях зеленосланцевой фации метаморфизма. В отсутствие монацита источником LREE-элементов может быть бастнезит (синхизит). Бастнезит широко развит в хлоритовых кластерах, хотя отдельные крупные кристаллы с включениями хлорита отмечаются и в основной массе породы. Мелкие кристаллы бастнезита приурочены к хлориту, образуя игольчатые и розетковидные выделения и каймы по хлориту.



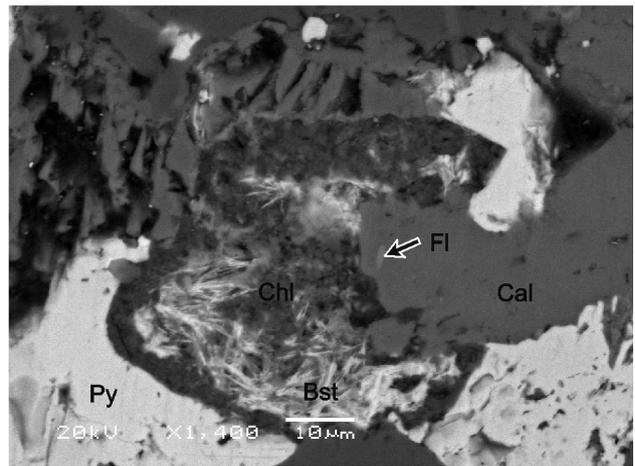
а



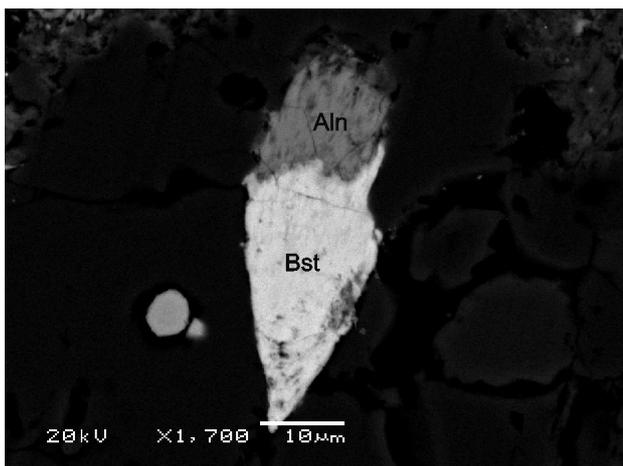
б



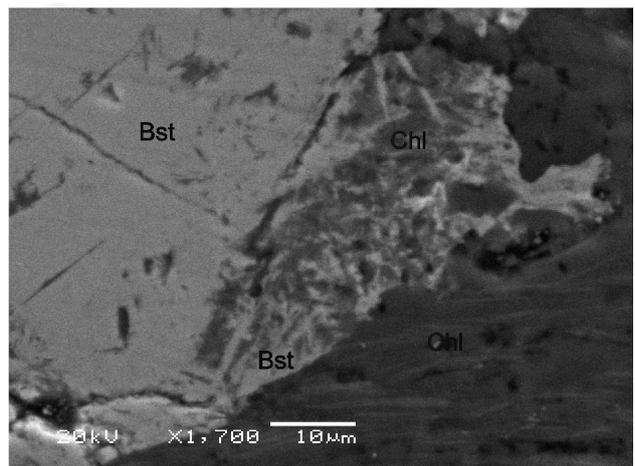
в



г



д



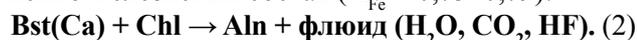
е

Рис. 6. Бастнезит в углеродистых сланцах Тим-Ястребовской структуры: а – крупный призматический кристалл бастнезита в матрице (обр. 3063/330); б – выделения бастнезита и синхизита в хлорите (обр. 3527/496); в – каймы бастнезита вокруг хлорита (обр. 3063/329); г – замещение хлорита бастнезитом в присутствии кальцита с включениями флюорита (обр. 3524/518); д – замещение бастнезита алланитом (обр. 3524/518); е – замещение хлорита бастнезитом (обр. 3063/496)

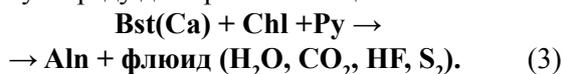
Таблица 4
Химический состав и кристаллохимические формулы базальтов и синхизитов из углеродистых сланцев Тим-Ястребовской структуры

Скважина / глубина	3527/496																	299,5/3620					511/3523
	Bst 1	Syn 2	Bst 13	Bst 14	Bst 17	Bst 18	Bst 19	Bst 20	Bst 7	Bst 8	Syn 12	Bst 13	Bst 14	Bst 15	Bst 16	Bst 13	Bst 16	Syn 15	Syn 8	Bst 16			
№ зерна	7,70	7,09	6,97	5,42	6,31	7,82	6,49	6,50	7,10	6,08	6,36	7,33	6,49	6,84	5,58	6,48	5,30	5,50	4,37	7,63			
CaO	3,43	16,00	5,20	5,10	5,47	5,35	4,01	5,51	3,76	4,17	14,99	4,06	6,30	8,87	8,02	6,74	7,86	17,14	12,57	4,69			
ThO ₂	3,15	1,39	0,68	1,59	1,39	0,46	0,33	2,11	2,95	1,77	1,17	2,84	2,07	2,08	1,56	2,52	2,09	—	3,21	1,58			
UO ₃	—	—	—	0,83	—	0,99	—	—	—	—	—	—	0,27	0,68	0,42	—	—	—	0,59	—			
Y ₂ O ₃	1,41	0,26	0,68	1,00	1,39	0,46	0,33	0,95	0,58	0,84	1,35	0,85	1,09	1,07	0,81	—	—	—	—	—			
La ₂ O ₃	18,36	14,94	17,98	13,94	16,30	17,21	18,31	19,06	16,72	16,28	12,70	17,09	16,49	14,78	15,59	16,31	13,88	11,76	12,13	17,86			
Ce ₂ O ₃	31,20	26,07	30,86	24,92	31,76	32,42	32,20	33,31	29,80	29,87	25,46	32,16	29,80	29,69	30,35	28,94	26,40	25,22	25,20	33,88			
Pr ₂ O ₃	2,36	0,88	2,39	1,19	3,38	3,60	2,87	3,02	2,39	2,38	2,50	3,87	2,70	3,99	3,10	2,33	2,77	3,56	3,15	3,07			
Nd ₂ O ₃	11,21	7,47	11,56	7,94	11,26	10,92	12,48	11,87	10,22	10,16	9,63	11,84	10,50	10,96	8,65	10,51	10,33	9,90	9,08	10,91			
SiO ₂	1,53	0,74	0,86	3,50	0,89	1,72	1,83	3,14	3,54	2,36	1,13	0,77	0,90	1,29	1,24	—	1,98	1,51	—	0,83			
P ₂ O ₅	—	0,49	—	0,17	—	0,31	—	0,11	—	0,22	0,36	—	0,10	0,28	0,28	—	—	—	—	—			
O	11,71	12,71	11,35	10,97	11,73	12,42	12,01	13,70	12,09	11,72	12,87	11,59	11,56	12,63	11,96	11,38	12,36	14,37	12,14	11,98			
Сумма	92,06	88,04	88,53	76,57	89,88	93,68	90,86	99,28	89,15	85,85	88,52	92,4	88,27	93,16	87,56	85,21	82,97	88,96	82,44	92,43			
F	0,950	1,280	0,910	0,783	0,830	0,920	0,830	0,760	0,880	0,810	1,175	0,926	0,856	0,836	0,753	1,190	0,901	0,836	0,711	1,400			
Ca	0,143	0,98	0,230	0,250	0,243	0,213	0,173	0,220	0,246	0,190	0,940	0,173	0,283	0,366	0,366	0,209	0,188	0,989	0,808	0,204			
Th	0,026	0,020	0,003	0,016	0,020	0,133	0,013	0,016	0,002	0,016	0,015	0,026	0,020	0,016	0,016	0,040	0,039	—	0,040	0,043			
U	—	—	0,003	0,006	—	0,006	—	0,003	—	0,003	—	—	0,003	0,006	0,003	—	—	—	0,030	—			
Y	0,003	0,010	0,013	0,023	0,030	0,010	0,006	0,020	0,013	0,020	0,040	0,016	0,023	0,023	0,020	—	—	—	—	—			
La	0,263	0,315	0,273	0,236	0,250	0,236	0,273	0,260	0,243	0,253	0,275	0,235	0,235	0,210	0,246	0,187	0,145	0,141	0,156	0,163			
Ce	0,446	0,545	0,466	0,416	0,483	0,443	0,480	0,453	0,430	0,460	0,545	0,470	0,456	0,420	0,473	0,477	0,449	0,516	0,419	0,527			
Pr	0,03	0,020	0,036	0,020	0,050	0,050	0,043	0,040	0,030	0,366	0,055	0,056	0,040	0,056	0,046	0,070	0,063	0,053	0,063	0,069			
Nd	0,156	0,150	0,170	0,130	0,166	0,146	0,180	0,156	0,143	0,153	0,200	0,170	0,156	0,150	0,133	0,158	0,145	0,131	0,126	0,156			
Si	0,060	0,040	0,363	0,160	0,036	0,063	0,073	0,116	0,140	0,110	0,065	0,030	0,036	0,050	0,053	—	0,176	0,145	—	0,180			
P	—	0,016	—	0,056	—	0,103	—	0,003	—	0,006	—	—	0,003	0,010	0,010	—	—	—	—	—			
Σ-REE	0,895	1,03	0,945	0,802	0,949	0,875	0,976	0,909	0,846	0,902	1,075	0,931	0,887	0,836	0,898	0,892	0,802	0,841	0,764	0,915			

Реакционные структуры замещения бастнезита алланитом предполагают, что алланит образовался за счет реакции бастнезита (синхизита) и хлорита, тем более что бастнезит содержит в своем составе от 2 до 9 мас. % CaO, а хлорит имеет преимущественно железистый состав ($X_{Fe} = 0,73-0,79$):

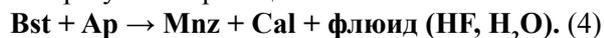


Тесная ассоциация с пиритом, каймы алланита вокруг пирита предполагают, что в реакции (4) мог участвовать пирит, и железо, необходимое для формирования алланита, поступало при его частичном разложении, т. е. пирит представлял собой благоприятную среду для кристаллизации алланита:

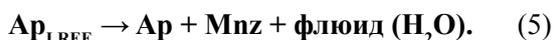


Образование монацита

В изученных нами метапелитах реакционных структур замещения алланита монацитом не установлено, хотя в некоторых хлоритовых кластерах алланит и монацит могут находиться в одной ассоциации. Монацит без алланита часто встречается в хлоритовых кластерах в тесной ассоциации с бастнезитом, где явно является новообразованным (см. рис. 1, в; 3, д; 4, б, в, д). На основании этого мы полагаем, что образование монацита произошло в результате реакции



Еще одним очень распространенным типом реакционных структур является замещение апатита монацитом (см. рис. 3, б, в, д; 4, е) и многочисленные выделения монацита в крупных кристаллах апатита (см. рис. 3, а, г, е), причем других REE-минералов в них не встречено. Поэтому мы полагаем, что монацит кристаллизовался непосредственно из обогащенного REE-элементами апатита по схеме



Подтверждением этому может служить отсутствие REE-элементов в апатитах, подвергшихся замещению или содержащих включения монацита, а апатиты без таких выделений характеризуются их повышенными концентрациями.

Обсуждение полученных результатов

Последовательность образования LREE-фаз при метаморфизме

В метапелитах спектр акцессорных REE-содержащих минералов довольно узок. Это монацит, алланит, ксенотим, REE-апатит, сфен, циркон, очень редко встречается торит. В качестве вторичных минералов, замещающих монацит, были установлены фосфаты редких земель рабдофан ($\text{CePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)

и флоренсит ($\text{CeAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$) [13]. Редко отмечается присутствие бастнезита [3] и синхизита.

Общая последовательность смены LREE индексов минералов при прогрессивном метаморфизме метапелитов описывается как детритовый монацит \rightarrow метаморфический алланит \rightarrow метаморфический монацит [10; 18; 22], при высоких P и T предполагается замещение метаморфического монацита апатитом [5]. Оценки температур этих замещений, механизмы минеральных реакций и возможность существования в области низких температур не только детритовых (или изверженных), но и метаморфических монацитов остаются дискуссионными. Монацит и алланит встречаются в одном парагенезисе достаточно редко. Обычно при прогрессивном метаморфизме наблюдается рост или алланита, или монацита, что обусловлено влиянием содержания Ca и Al в породах на устойчивость алланита.

При очень низкотемпературном метаморфизме монацит обычно рассматривается как метастабильная фаза (детритового или магматического происхождения), хотя отмечаются и новообразованные зерна при диагенезе и в дозеленосланцевой фации [4; 15; 22].

Фазовые равновесия при переходе $\text{Mnz} \rightarrow \text{Aln} \rightarrow \text{Mnz}$ наиболее детально рассмотрены в недавних публикациях [10; 21; 22]. Б. А. Уинг с соавторами [22] показали, что появление алланита в метапелитах при разложении детритового или метаморфического монацита в зеленосланцевой фации совпадает с изоградой биотита. Исчезновение же алланита с образованием монацита тесно связано с появлением андалузита или кианита, кордиерита или ставролита. Х. Томкинс и Д. Паттисон [21] в контактовом ореоле Нельсон установили, что переход $\text{Aln} \rightarrow \text{Mnz}$ близок по температуре разложению мусковит-хлоритового парагенезиса с образованием ставролита или ассоциации кордиерита с андалузитом.

Условия образования и разложения алланита остаются дискуссионными, и факторы, влияющие на его стабильность, четко не установлены. Поле стабильности диссакисита (магнезиального эквивалента алланита), рассчитанное по термодинамическим данным, занимает область между 250 и 550 °C в широком диапазоне давлений [8]. Большинство авторов полагает, что алланит замещает монацит в интервале 400–450 °C и остается стабильным до амфиболитовой фации [18; 22 и др.]. Монацит снова появляется в температурном интервале 450–530 °C [9; 18; 22 и др.]. Недавними исследованиями было установлено, что температура разложения алланита с образованием монацита может варьировать в зависимости от содержания CaO и Al_2O_3 в породах [7; 22].

До сих пор остается неясным, в каких минералах были сконцентрированы REE-элементы до появления метаморфических алланита и монацита. Некоторыми исследователями предполагается участие породообразующих минералов в реакции образования монацита на основании отсутствия REE-фаз на низких ступенях метаморфизма, соотношения зональности в гранате и сосуществующем с ним монаците [7; 14], совпадения появления монацита со ставролитовой изоградой [6], содержания LREE и фосфора в гранате, плагиоклазе, биотите, мусковите и хлорите, достигающих десятки ppm [12]. Однако другие авторы считают, что концентраций LREE в породообразующих силикатах явно недостаточно для образования монацита в метапелитах [16; 21]. Они полагают, что в низкотемпературных условиях существовали несохранившиеся ныне аксессуарные LREE-минералы, за счет которых могли образоваться монацит и алланит.

Присутствие помимо алланита, монацита, ксенотима, REE-апатита в углеродистых сланцах Тим-Ястребовской структуры LREE-карбонатов – бастнезита и синхизита, REE-содержащего хлорита, хаттонита, ниобозенита, ксенотима, циркон-торитовых твердых растворов, по-видимому, обусловлено их обогащением в результате сорбции REE-элементов и урана при диагенезе в восстановительных условиях на органическом и фосфатном веществе [2]. Можно отметить, что модели распределения REE-элементов в монаците, алланите, бастнезите почти не отличаются друг от друга и характеризуются резким преобладанием легких REE-элементов.

В сульфидно-углеродистых сланцах Тим-Ястребовской структуры схема метаморфических преобразований REE-минералов отличается от описанной в других регионах прежде всего присутствием в значительных количествах бастнезита (синхизита), который был устойчив на самых низких ступенях метаморфизма, а возможно, и при диагенезе. Он играл важную роль в метаморфических реакциях как источник LREE-элементов для образования алланита и монацита.

Выводы

На основании изучения фазовых равновесий REE-минералов в углеродистых сланцах Тим-Ястребовского палеорифта установлена последовательность смены LREE индекс-минералов при прогрессивном метаморфизме, которая отличается от общепринятой схемы (детритовый $Mnz \rightarrow Aln \rightarrow$ метаморфический Mnz). С одной стороны, нами не были установлены реакционные структуры замещения алланита монацитом, но с другой – важную роль в парагенезисах

REE-минералов играет бастнезит (синхизит), устойчивый на самых низких ступенях метаморфизма.

Широкое развитие бастнезита, как и других REE-минералов в сульфидно-углеродистых сланцах, обусловлено их обогащением в результате сорбции REE-элементов при диагенезе в восстановительных условиях на органическом и фосфатном веществе.

Реакционные структуры с участием бастнезита и алланита и предполагают, что именно бастнезит являлся источником LREE-элементов для образования более высокотемпературных алланита и монацита. Это подтверждается распределением REE-элементов в монаците, алланите и бастнезите, которые почти не отличаются друг от друга и характеризуются резким преобладанием легких REE-элементов.

Многочисленные включения и структуры замещения апатита монацитом предполагают участие REE-обогащенного апатита в образовании монацита.

Смену LREE-минералов при зональном метаморфизме в диапазоне 350–550 °С можно описать как серию последовательных переходов: 1) $Mnz \rightarrow Aln$, $Bst \rightarrow Aln$ и 2) $Bst \rightarrow Mnz$, $Ap_{LREE} \rightarrow Mnz$, интерпретируемых проградными метаморфическими реакциями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чернышов Н. М. Золото-платинометальное оруденение черносланцевого типа Курско-Воронежского региона (Центральная Россия) / Н. М. Чернышов. – Воронеж : Издат.-полигр. центр Воронеж. гос. ун-та, 2007. – С. 73–76.
2. Юдович Я. Э. Геохимия черных сланцев / Я. Э. Юдович, М. П. Кетрис. – Л. : Наука, 1988. – 272 с.
3. Bingen B. Redistribution of rare earth elements, thorium, and uranium over accessory minerals in the course of amphibolite to granulite facies metamorphism: the role of apatite and monazite in orthogneisses from southwestern Norway / B. Bingen, D. Demaiffe, J. Hertogen // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1996. – V. 60, № 8. – P. 1341–1354.
4. Evans J. A. Dating diagenetic monazite in mudrocks: constraining the oil window? / J. A. Evans, J. A. Zalasiewicz, I. Fletcher, B. Rasmussen, N. J. G. Pearce // *J. Geol. Soc. Lond.* – 2002. – V. 159. – P. 619–622.
5. Finger F. Three metamorphic monazite generations in a high-pressure rocks from Bohemian Massif and the potentially important role of apatite in stimulating polyphase monazite growth along a PT loop / F. Finger, E. Krenn // *Lithos.* – 2007. – V. 95. – P. 103–115.

6. *Fitzsimons I. C. W.* Bulk chemical control on metamorphic monazite growth in pelitic schists and implications for U–Pb age data / I. C. W. Fitzsimons, P. D. Kinny, S. Wetherley, D. A. Hollingsworth // *J. Metam. Geol.* – 2005. – V. 23. – P. 261–277.
7. *Foster G. L.* Metamorphic monazite and the generation of P–T–t paths / G. L. Foster, R. R. Parrish // *Geolog. Soc. London Spec. Publ.* – 2003. – V. 220. – P. 25–47.
8. *Janots E.* Thermochemistry of monazite-(La) and dissakisite-(La): implications for monazite and allanite stability in metapelites / E. Janots, F. Brunet, B. Goffier, C. Poinssot, M. Burchard, L. Cemic // *Contrib. Mineral. Petrol.* – 2007. – V. 154. – P. 1–14.
9. *Janots E.* Prograde metamorphic sequence of REE minerals in pelitic rocks of the Central Alps: implications for allanite–monazite–xenotime phase relations from 250 to 610 °C / E. Janots, M. Engi, A. Berger, J. Allaz, J.-O. Schwarz, C. Spandler // *J. Metam. Geol.* – 2008. – V. 26. – P. 509–526.
10. *Janots E.* Metamorphic rates in collisional orogeny from in situ allanite and monazite dating / E. Janots, M. Engi, D. Rubatto, A. Berger, C. Gregory, M. Rahn // *Geology.* – 2009. – V. 37, № 1. – P. 11–14.
11. *Kretz R.* Symbol of Minerals / R. Kretz // *Amer. Miner.* – 1981. – V. 25. – P. 281–285.
12. *Lanzirotti A.* Geochronology and geochemistry of multiple generations of monazite from the Wepawaug Schist, Connecticut, USA: implications for monazite stability in metamorphic rocks / A. Lanzirotti, G. N. Hanson // *Contrib. Mineral. Petrol.* – 1996. – V. 125. – P. 332–340.
13. *Nagy G.* Genesis and transformations of monazite, florencite and rhabdophane during medium grade metamorphism: examples from the Sopron Hills, Eastern Alps / G. Nagy, E. Draganits, A. Demeny, G. Panto, P. Arkai // *Chem. Geol.* – 2002. – V. 191. – P. 25–46.
14. *Pyle J. M.* Four generations of accessory phase growth in low-pressure migmatites from SW New Hampshire / J. M. Pyle, F. S. Spear // *Amer. Miner.* – 2003. – V. 88. – P. 338–351.
15. *Rasmussen B.* Dating low grade metamorphic events by SHRIMP U–Pb analysis of monazite in shales / B. Rasmussen, I. R. Fletcher, N. J. McNaughton // *Geology.* – 2001. – V. 29. – P. 963–966.
16. *Rasmussen B.* In situ SHRIMP U–Pb dating of monazite integrated with petrology and textures: Does bulk composition control whether monazite forms in low-Ca pelitic rocks during amphibolite facies metamorphism? / B. Rasmussen, J. R. Muhling, I. R. Fletcher, M. T. D. Wingate // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2006. – V. 70. – P. 3040–3058.
17. *Simpson R. L.* Two episodes of monazite crystallization during metamorphism and crustal melting in the Everest region of the Nepalese Himalaya / R. L. Simpson, R. Parrish, M. P. Searle, D. J. Waters // *Geology.* – 2000. – V. 28. – P. 403–406.
18. *Smith H. A.* Monazite U–Pb dating of staurolite grade metamorphism in pelitic schists / H. A. Smith, B. Barero // *Contrib. Mineral. Petrol.* – 1990. – V. 105. – P. 602–615.
19. *Spear F. S.* Apatite, monazite, and xenotime in metamorphic rocks / F. S. Spear, J. M. Pyle // *Rev. Mineral.* – 2003. – V. 48. – P. 1–63.
20. *Speer J. A.* The actinide orthosilicates / J. A. Speer // *Reviews in Mineralogy.* – 1982. – V. 5. – P. 113–135.
21. *Tomkins H. S.* Accessory phase petrogenesis in relation to major phase assemblages in pelites from the Nelson contact aureole, southern British Columbia / H. S. Tomkins, D. R. M. Pattison // *J. Metam. Geol.* – 2007. – V. 25. – P. 401–421.
22. *Wing B. A.* Prograde destruction and formation of monazite and allanite during contact and regional metamorphism of pelites: petrology and geochronology / B. A. Wing, J. M. Ferry, T. M. Harrison // *Contrib. Mineral. Petrol.* – 2003. – V. 145. – P. 228–250.

Воронежский государственный университет
К. А. Савко, профессор, заведующий кафедрой
полезных ископаемых и недропользования
Тел. 8 (4732) 208-626
E-mail: ksavko@geol.vsu.ru

Е. Х. Кориш, научный сотрудник
E-mail: korish_k@rambler.ru

С. М. Пилюгин, научный сотрудник
E-mail: geocience@yandex.ru

Voronezh State University
K. A. Savko, professor, the head of the chair of
mineral resource
Tel. 8 (4732) 208-626
E-mail: ksavko@geol.vsu.ru

E. H. Korish, research worker
E-mail: korish_k@rambler.ru

S. M. Pilyugin, research worker
E-mail: geocience@yandex.ru