

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

DOI: <https://doi.org/10.18599/grs.2020.2.56-66>

УДК 552.5

Минералого-геохимические аспекты поведения редкоземельных элементов при метаморфизме (на примере верхнедокембрийских структурно-вещественных комплексов Башкирского мегантиклинория, Южный Урал)

С.Г. Ковалев^{1*}, А.В. Маслов^{1,2}, С.С. Ковалев¹¹Институт геологии УФИЦ РАН, Уфа, Россия²Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

В статье приводятся новые данные по геохимии и минералогии редкоземельных элементов (РЗЭ) в породах верхнедокембрийских структурно-вещественных комплексов Башкирского мегантиклинория (западный склон Южного Урала), подвергшихся метаморфическим преобразованиям различной природы: контактовый метаморфизм (Суранский разрез); син- и постгенетический контактово-дислокационный метаморфизм (Шатакский комплекс) и гидротермальный метаморфизм (Улуелгинско-Кудашмановская зона). Установлено, что при воздействии магматического расплава на осадочные образования, последние обогащаются РЗЭ с формированием минералов редкоземельных элементов (монацита, алланита, ксенотима и др.). Изучение химического состава монацитов и алланитов показало, что все вариации оксидов в составе первых обусловлены изоморфными замещениями Ce-Ca-Th в структуре минералов, но перераспределение этих элементов реализовывалось в самостоятельном процессе, характерном для каждого структурно-вещественного комплекса. Исследование алланитов позволило установить наличие изоморфизма по принципу Ca ↔ Ce, La, Nd, а также резкое отличие их по количеству MgO, Fe²⁺ и MnO от аналогов из других регионов, что свидетельствует о присутствии «региональной компоненты» в химических составах минералов, обусловленной, вероятнее всего, геотектоническими обстановками формирования минерализации. Рассчитанные по составам хлоритов и мусковитов температурные режимы минералообразующих процессов при метаморфических преобразованиях пород (344-450°C – Суранский разрез, 402-470°C – Шатакский комплекс, 390-490°C – Улуелгинско-Кудашмановская зона) свидетельствуют о возможности стабильного сосуществования ассоциации монацит-алланит. Установлено, что при воздействии магматического расплава на осадочный субстрат рамы лантаноиды обогащают экзоконтактовые породы с формированием новообразованных РЗЭ-минеральных ассоциаций. При этом появление редкоземельной минерализации во многом определяется физико-химическими параметрами и термобарическими условиями сопутствующего и последующего метаморфизма.

Ключевые слова: Южный Урал, Башкирский мегантиклинорий, структурно-вещественные комплексы, верхний докембрий, редкоземельные элементы, контактовый метаморфизм, монацит, алланит

Для цитирования: Ковалев С.Г., Маслов А.В., Ковалев С.С. (2020). Минералого-геохимические аспекты поведения редкоземельных элементов при метаморфизме (на примере верхнедокембрийских структурно-вещественных комплексов Башкирского мегантиклинория, Южный Урал). *Георесурсы*, 22(2), с. 56-66. DOI: <https://doi.org/10.18599/grs.2020.2.56-66>

Введение

Генетическая природа редкоземельной минерализации метаморфогенного типа является предметом оживленной дискуссии (Савко и др., 2010). Существуют как минимум две точки зрения на поведение редкоземельных минералов в процессах метаморфизма.

Согласно первой – образование и разложение редкоземельных фаз при метаморфизме происходит без участия породообразующих алюмосиликатов, которые практически не содержат редкоземельных элементов (РЗЭ). Такие явления описаны в метапелитах, где детально задокументировано появление алланита при разложении детритового монацита в условиях зеленосланцевой фации (Smith, Varero, 1990; Wing et al., 2003), смена парагенезиса

флоренсита с монацитом ассоциацией алланита с синхизитом при высокобарном метаморфизме (Janots et al., 2006), а также замещение алланита монацитом в условиях эпидот-амфиболитовой фации (Wing et al., 2003; Janots et al., 2009; Tomkins, Pattison, 2007 и др.). Установлено также образование монацита при частичном разложении РЗЭ-содержащего апатита в породах Богемского массива (Finger, Krenn, 2006). Кроме того, монацит, развивающийся по апатиту и сфену, описан в ортогнейсах Роголанд в Юго-Западной Норвегии (Bingen et al., 1996).

Вторая точка зрения предполагает, что силикаты, при разложении которых образуется монацит, могут содержать существенные количества легких РЗЭ и фосфора (Lanzirotti, Hanson, 1996; Kohn, Malloy, 2004; Gibson et al., 2004). Эти представления основаны на значительном увеличении количества монацита с появлением ставролита и данных о высоких содержаниях легких лантаноидов и фосфора в гранате, плагиоклазе, биотите, мусковите и

* Ответственный автор: Сергей Григорьевич Ковалев
E-mail: kovalev@ufar.as.ru

© 2020 Коллектив авторов

хлорите, тогда как в ставролите они не установлены (Kohn, Malloy, 2004). Кроме того, рост монацита и ксенотима за счет частичного разложения граната в метапелитах описан в Канадских Кордильерах (Gibson et al., 2004) и при контактовом метаморфизме в Северном Лабрадоре (McFarlane et al., 2005).

В последнее время нами получен обширный новый материал по геохимии и минералогии РЗЭ в отложениях рифея Башкирского мегантиклинория (Южный Урал), позволяющий охарактеризовать редкоземельное минералообразование в структурно-вещественных комплексах, подвергшихся метаморфическим преобразованиям различной природы на примере ряда модельных объектов: 1) «Суранскому разрезу», где проявлен контактовый метаморфизм в «чистом» виде; 2) «Шатакскому комплексу» с син- и постгенетическим контактово-дислокационным метаморфизмом; 3) «Улуелгинско-Кудашмановской зоне», в пределах которой развит гидротермальный метаморфизм.

Геолого-геохимическая характеристика объектов

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 (0.000п... 0.00п см) зерен кварца, многочисленных удлиненных чешуек серицита, табличек полевого шпата близкой

размерности и гнездообразно-прожилковидных выделений хлорита. Породы рассланцованы с образованием директивных микротекстур, подчеркнутых чешуйками серицита. Наблюдаются тонкие нитевидные прожилки, сложенные серицитом. Углеродистое вещество встречается относительно редко в виде тонких прожилков, либо сгустков неправильной формы, неравномерно рассеянных по породе. Полосчатость выражается в наличии темно- и светлоокрашенных полос переменной мощности (от долей мм до 1-1.5 см).

Карбонатные породы представлены темно-серыми известняками, глинистыми известняками и тонкокристаллическими доломитами.

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

Экзоконтактовые породы представляют собой мелкозернистый эпидот-полевошпат-серицит-кварцевый агрегат с гнездообразными выделениями хлорита и скоплениями неправильной формы таблитчато-призматических кристаллов амфибола. Локально, по прожилкам, развивается карбонатизация – крупнозернистый кальцит, либо его разнозернистые агрегаты и сростания.

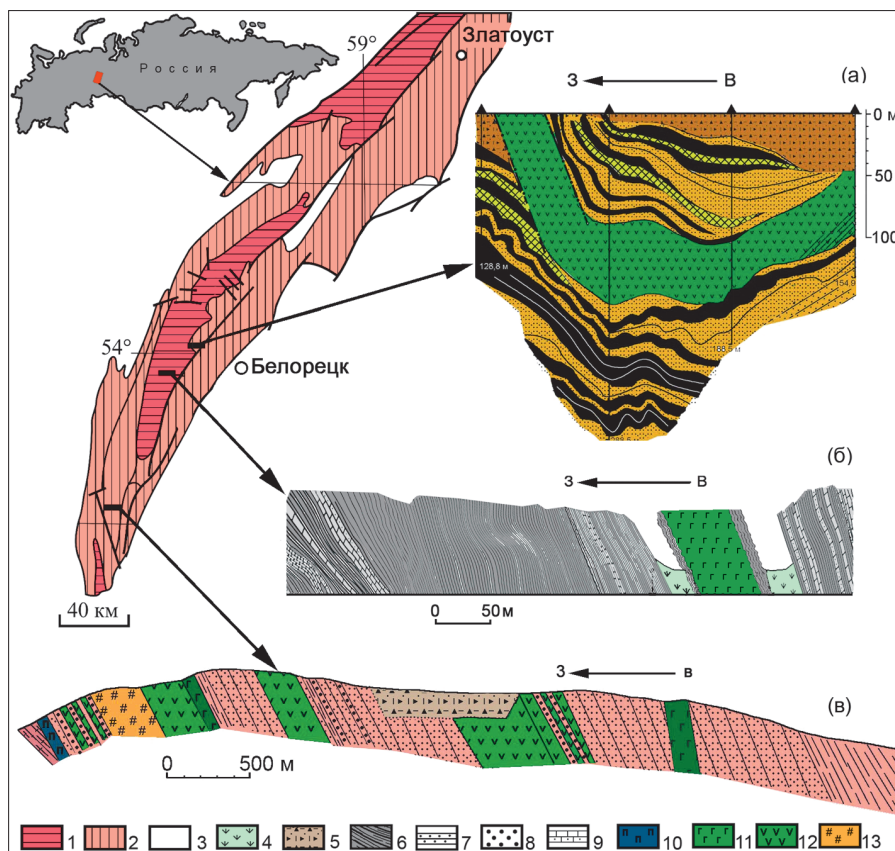


Рис. 1. Геологическая схема западного склона Южного Урала и строение Улуелгинско-Кудашмановского (а), Суранского (б) и Шатакского (в) разрезов. 1 – нижнерифейские отложения; 2 – среднерифейские отложения; 3 – верхнерифейско-палеозойские отложения; 4 – задернованные участки; 5 – осыпи, кора выветривания; 6 – глинистые сланцы; 7 – алевросланцы, алевролиты, песчаники; 8 – конгломераты; 9 – карбонатные породы с переменным количеством терригенной составляющей; 10 – пикриты; 11 – габбро, габбро-долериты; 12 – базальты; 13 – риолиты.

Шатакский комплекс – это стратифицированная вулканогенно-осадочная ассоциация, залегающая в основании среднерифейского разреза Башкирского мегантиклинория (рис. 1). Осадочные породы составляют около 75% его объема и представлены преимущественно конгломератами и песчаниками. Алевролиты, алевросланцы и глинистые сланцы встречаются относительно редко. Конгломераты развиты на нескольких стратиграфических уровнях. Они на 70-80% сложены хорошо окатанными обломками кварцито-песчаников и кварцитов, реже железистых кварцито-песчаников и микрокварцитов. Цемент – кварцевый песчаный материал и мелкочешуйчатая серицит-хлоритовая масса. Песчаники на 80-90% состоят из обломков кварца с хлорит-серицитовым цементом (Ковалев, Высоцкий, 2006).

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 нижнего рифея. Метабазальты – зеленые, зеленовато-серые, средне-мелкозернистые породы, для которых характерны микро-долеритовая, микроофитовая, апоинтерсертальная и порфириовидная 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 порфириовидной флюидальной и шпирово-такситовой структурой. Основная масса сложена мелкозернистым кварц-полевошпатовым агрегатом. В порфириовидных выделениях присутствует кислый плагиоклаз (андезин-олигоклаз). Темноцветные минералы представлены зеленовато-бурым биотитом и хлоритом. В качестве аксессуаров встречаются апатит, алланит, монацит, титанит, эпидот.

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 расстоянии около 15 км (рис. 1).

Метатерригенные породы зоны представлены серицит-кварцевыми алевролитами и углеродсодержащими сланцами машакской свиты среднего рифея (Парначев и др., 1986). Для пород 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, шнуровидные и комковатые выделения. В алевролитах и сланцах широко распространена сульфидная минерализация метаморфогенного типа, представленная пиритом, пирротинном, сфалеритом, халькопиритом и галенитом. Количество

сульфидов в среднем составляет 0.1-0.5 мас. %, повышаясь в черносланцевых горизонтах до 10-15 мас. %, где они образуют прожилково-вкрапленную минерализацию (Ковалев и др., 2013).

Магматические породы данной зоны – это интрузивные тела 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, небольшого количества кварца и хлорита. Интрузивные породы в значительной степени метаморфизованы. По зонам рассланцевания они превращены в карбонат-эпидот(клиноцоизит)-альбит-кварц-хлоритовые сланцы и эпидот-альбит-кварц-амфиболовые породы массивной текстуры. Метабазальты сложены разноориентированными лейстами сосюритизированного 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 образованиями.

Каждый из охарактеризованных структурно-вещественных комплексов представляет собой самостоятельную единицу, минералого-геохимический анализ которой позволяет охарактеризовать поведение редкоземельных элементов в процессе ее формирования и преобразования. В качестве эталонных значений для терригенных пород Суранского разреза рассматриваются содержания РЗЭ в неизменных/«фоновых»¹ 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).

Нормализованные на верхнюю континентальную кору (Taylor, McLennan, 1985) содержания РЗЭ в экзоконтактовых породах Суранского разреза и неизменных/«фоновых» отложениях суранской свиты при общей схожести трендов различаются количественно, что четко фиксируется на графиках (рис. 2а) и в их средних суммах – 165.9 г/т для первых и 118.4 г/т для вторых. Эта же тенденция хорошо видна на диаграмме Y-Ce (рис. 3а), где количества Y и Ce в экзоконтактовых породах ($Se_{cp} = 72.02$ г/т; $Y_{cp} = 22.26$ г/т) в значительной степени превышают содержания указанных элементов в неизменных отложениях суранской свиты ($Se_{cp} = 50.45$ г/т; $Y_{cp} = 9.8$ г/т).

Иная картина в распределении РЗЭ характерна для терригенных пород Шатакского комплекса. Из анализа нормализованных содержаний (рис. 2б) следует, что количества РЗЭ напрямую зависят от литологического состава пород (песчаники – $\sum PZ_{cp} = 95.62$ г/т; алевролиты – $\sum PZ_{cp} = 123.22$ г/т; сланцы – $\sum PZ_{cp} = 162.76$ г/т), что, вероятнее всего, является результатом сорбционных способностей вещества. Причем, как видно из диаграммы Y-Ce (рис. 3б), разброс в содержаниях этих элементов в

¹Под неизменными/«фоновыми» породами здесь понимаются относительно слабо измененные постседиментационными (преимущественно изохимическими) процессами песчаники, алевролиты и глинистые сланцы нижнего и среднего рифея Башкирского мегантиклинория, которые не несут явных признаков ремобилизации материала, воздействия метаморфо-метасоматических процессов или привноса рудных компонентов (Маслов, Ковалев, 2014).

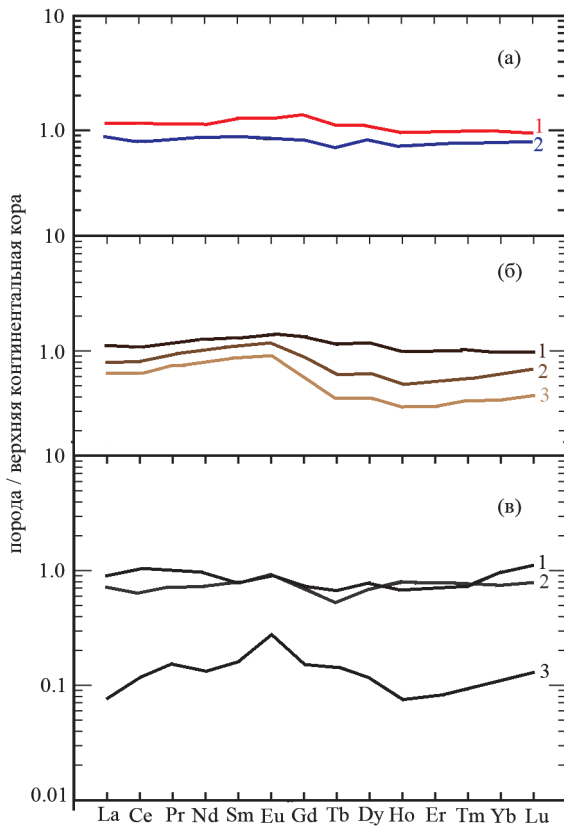


Рис. 2. Нормализованные на верхнюю континентальную кору (Taylor, McLennan, 1985) средние содержания РЗЭ в породах Суранского разреза (а), Шатакского комплекса (б) и Улуелгинско-Кудашмановской зоны (в). а: 1 – эзоконтактовые породы (n=16); 2 – неизменные отложения суранской свиты (n=11); б: 1 – сланцы (n=21); 2 – алевролиты (n=5); 3 – песчаники (n=8); в: 1 – сульфидизированные углеродсодержащие сланцы (n=3); 2 – неизменные отложения зигазино-комаровской свиты (n=11); 3 – углеродсодержащие сланцы (n=8). n – количество анализов.

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.

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 не только по сравнению с одновозрастными «фоновыми» породами зигазино-комаровской свиты, но и со средними содержаниями этих элементов в земной коре (рис. 2в), а сам тренд имеет сложную конфигурацию. В то же время, в сульфидизированных сланцах с содержанием сульфидов не менее 50% от объема пробы количество РЗЭ увеличивается почти в 10 раз ($\sum \text{РЗЭ}_{\text{ср}}$ в углеродсодержащих сланцах – 16.67 г/т; $\sum \text{РЗЭ}_{\text{ср}}$ в сульфидизированных сланцах – 137.43 г/т), что свидетельствует о перераспределении редкоземельных элементов в процессе метаморфогенного сульфидообразования.

Методы исследований

Содержания редкоземельных элементов в 48 образцах получены методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) в ЦИИ ВСЕГЕИ

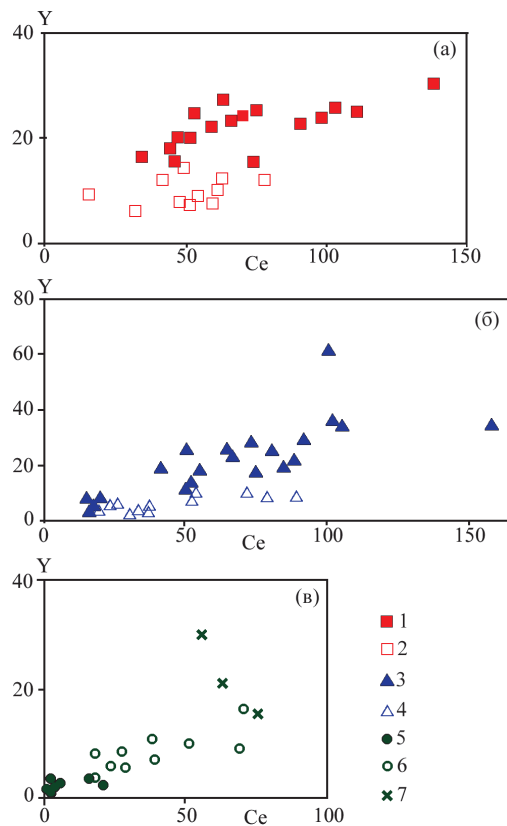


Рис. 3. Диаграммы Y-Ce для пород Суранского разреза (а), Шатакского комплекса (б) и Улуелгинско-Кудашмановской зоны (в). 1 – эзоконтактовые породы; 2 – неизменные/«фоновые» отложения суранской свиты; 3 – сланцы; 4 – алевролиты и песчаники нерасчлененные; 5 – углеродсодержащие сланцы; 6 – неизменные/«фоновые» отложения зигазино-комаровской свиты; 7 – сульфидизированные углеродсодержащие сланцы.

(г. Санкт-Петербург). Точность измерения РЗЭ 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.

Изучение минералов РЗЭ проведено на растровом электронном микроскопе РЭММ-202М с рентгеновским энерго-дисперсионным спектрометром Z-5 (SiLi детектор, разрешение 140 eV), детекторами вторичных (SE) и отраженных (COOMPO) электронов в Институте минералогии УрО РАН (г. Миасс). При проведении количественного анализа использовались стандарты чистых металлов и/или стандарты синтетических и природных минералов.

Редкоземельная минерализация

Минералы РЗЭ установлены в породах всех изученных структурно-вещественных комплексов. Они представлены монацитом, ксенотимом, кальциоанкилитом, алланитом, иттрийсодержащим эпидотом, церианитом, РЗЭ-содержащим торитом и значительным количеством неидентифицированных РЗЭ и Th-РЗЭ соединений сложного состава (Ковалев и др., 2017).

Монацит является самым распространенным минералом. Характерной чертой всех изученных монацитов является практически полное отсутствие ограненных кристаллов (рис. 4). Минерал встречается в виде ксеноморфных зерен, образующих скопления неправильной формы, иногда в виде удлинненно-шестоватых выделений (рис. 4а, б).

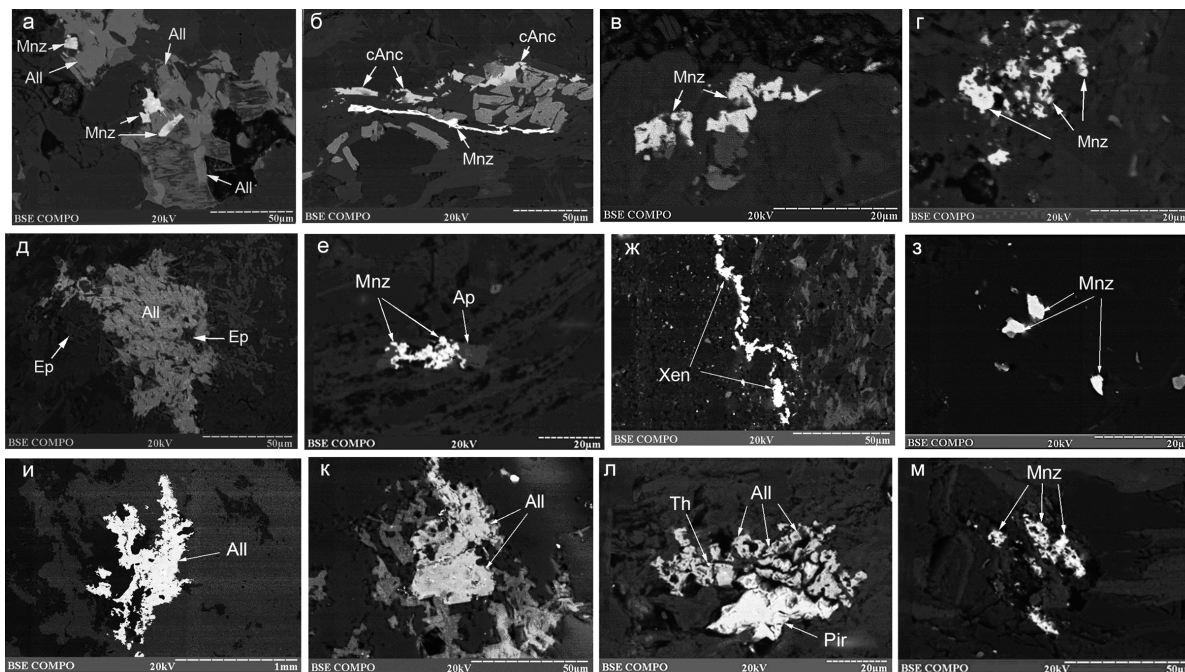


Рис. 4. Микрофотографии редкоземельных минералов из пород Суранского разреза (а-е), Шатакского комплекса (ж-к) и Улуелгинско-Кудашмановской зоны (л-м). Mnz – монацит; cAnc – кальциоанкилит; Xen – ксенотим; All – алланит; Ep – эпидот; Th – торит; Pir – пирротин; Ap – апатит.

В Улуелгинско-Кудашмановской зоне он обнаружен как в метатерригенных, так и апомагматических породах. По химическому составу все монациты относятся к цериевым разновидностям ($Ce_{\text{сред}} \geq La_2O_3 + Pr_2O_3 + Nd_2O_3 + Sm_2O_3$). В составе отдельных кристаллов присутствуют Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , ThO_2 , UO_2 , FeO и SiO_2 , причем содержание оксида кремния в неидентифицированных фазах поднимается до 49.89-54.67 мас. %. В монаците Шатакского комплекса содержания РЗЭ подвержены значительным колебаниям. В частности, установлен монацит с 20.42 мас. % Nd_2O_3 и 12.32 мас. % Sm_2O_3 . Кроме того, все изученные минералы относятся к Th-содержащим разновидностям монацита при варьирующих в широких пределах содержаниях Ce_2O_3 (от 13.35 до 35.71 мас. %).

Ксенотим в породах Суранского разреза и Улуелгинско-Кудашмановской зоны встречается в виде самостоятельных ксеноморфных выделений либо в парагенетических сростаниях с монацитом и ассоциации с рутилом и мусковитом. В его составе присутствуют SiO_2 , FeO , ThO_2 и UO_2 . В породах Шатакского комплекса ксенотим обнаружен в виде цепочно-прожилковидных обособлений, сложенных сростками ограненных кристаллов, либо ксеноморфных выделений, а также каемок на кристаллах циркона. «Микропрожилки» ксенотима располагаются в цементе конгломератов и имеют сложно-ветвящуюся и прерывистую форму (рис. 4ж). В химическом составе ксенотима, кроме характерных примесных Gd, Dy, Tb, Ho, Yb, установлены Nd и Sm. Кроме того, встречаются и U-Th-содержащие его разновидности.

Кальциоанкилит, впервые обнаруженный в 2016 г. в терригенных породах России (Ковалев, Ковалев, 2017), установлен в экзоконтактовых породах интрузивного тела габбро Суранского разреза в ассоциации с монацитом, мусковитом, хлоритом, альбитом и титанитом (рис. 4б). Он представлен сростаниями удлинённых призм либо ксеноморфными выделениями. По химическому составу

он относится к цериевой разновидности кальциоанкилита (0.98-0.99 ф.к. Ca, $(La + Pr)/(Ce + Nd) = 0.36$).

Алланит встречается в виде сростков таблитчатых кристаллов (рис. 4а), а также образует зернистые агрегаты размером до 200 мкм (рис. 4д, и, к) часто в ассоциации с эпидотом, торитом и сульфидами железа (рис. 4л). По химическому составу все обнаруженные минералы относятся к цериевой разновидности ($Ce_2O_3 \geq La_2O_3 + Pr_2O_3 + Nd_2O_3$). В Улуелгинско-Кудашмановской зоне встречаются железистые алланиты ($FeO - 10.49-10.64$ мас. %) с низким содержанием MgO (0-0.21 мас. %) и MnO (0-0.08 мас. %), а в Шатакском комплексе – зональные (в мас. %: La – край 3.03, центр – 1.33; Ce – 6.67 и 4.62; Nd – 2.55 и 2.03; $Al_2O_3 - 20.18$ и 22.98; $SiO_2 - 37.34$ и 39.37; CaO – 15.07 и 17.45, соответственно). Кроме того, в верхней части Шатакского комплекса в горизонте переслаивания песчаников и сланцев встречены относительно крупные (до 1 мм по удлинению) ксеноморфные выделения алланита нестехиометричного состава $(Ca_{0.71} Ce_{0.22} La_{0.07} Pr_{0.05} Nd_{0.11})_{1.16} (Al_{0.31} Fe_{0.50} Mg_{0.03})_{0.84} (Si_{1.98} Al_{1.02})_3 O_8$; $(Ca_{0.67} Ce_{0.26} La_{0.07} Pr_{0.04} Nd_{0.11})_{1.15} (Al_{0.33} Fe_{0.50} Mg_{0.02})_{0.85} (Si_{1.98} Al_{1.02})_3 O_8$; $(Ca_{1.76} Ce_{0.17} La_{0.07} Nd_{0.07} Pr_{0.04})_{2.11} (Al_{2.07} Fe_{0.78} Mg_{0.04})_{2.89} (Si_{3.54} Al_{0.46})_4 O_{14}$, в которых суммарное количество РЗЭ (при $Ce > Nd > La > Pr$) колеблется от 20.48 мас. % до 33.37 мас. %. Близкие по составу соединения $(Ca_{1.31} La_{0.18} Ce_{0.42} Nd_{0.08} Pr_{0.06})_{2.05} (Al_{2.03} Fe_{0.81} Mg_{0.10} Mn_{0.01})_{2.95} (Si_{3.70} Al_{0.30})_4 O_{14}$ и $(Ca_{0.55} Ce_{0.21} La_{0.10} Pr_{0.03} Nd_{0.06})_{0.95} (Al_{0.63} Fe_{0.33} Mg_{0.03} Mn_{0.01} Ti_{0.05})_{1.05} (Si_{2.65} Al_{0.35})_3 O_8$ с суммарным содержанием РЗЭ – 20.01 мас. % и 18.51 мас. % соответственно, обнаружены и в конгломератах из основания комплекса.

В породах Суранского разреза в виде призматических кристаллов, их сростаний и ксеноморфных выделений размером 300-400 мкм присутствует *У-содержащий эпидот* в ассоциации с алланитом (рис. 4д). Наличие в его химическом составе иттрия позволяет предполагать, что минерал входит в состав изоморфного ряда эпидот-алланит.

Сравнительный анализ химического состава описанных выше минералов позволяет дать характеристику особенностей процессов минералообразования в разных структурно-вещественных комплексах. Так, на рис. 5, представлена диаграмма CaO-ThO₂ для монацитов, из которой видно, что все минералы довольно четко группируются в три поля. Первое характеризует монациты из пород Улуелгинско-Кудашмановской зоны, для которых характерно наличие безториевых разновидностей и максимальные количества кальция в составе минералов. Монациты из экзоконтактовых пород Суранского разреза (поле II) отличаются значительными вариациями содержаний CaO при относительно небольших изменениях количеств тория. Для минералов третьей группы (Шатакский комплекс) присуща хорошо проявленная прямая зависимость между содержаниями CaO и ThO₂ с коэффициентом аппроксимации 0.96 и наличие разновидностей с максимальным количеством ThO₂. Между минералами первой и второй групп просматриваются общие черты изменения содержаний оксидов. Для них характерно наличие двух «локальных трендов» (первый – резкое увеличение количества кальция и второй – прямая зависимость между содержаниями CaO и ThO₂). Это, вероятнее всего, обусловлено определенной близостью процессов контактового и гидротермального метаморфизма и, возможно, наличием двух генераций монацитов, одна из которых сформировалась из РЗЭ флюидной фазы, а вторая – при метаморфогенной перекристаллизации фосфатсодержащего осадочного субстрата.

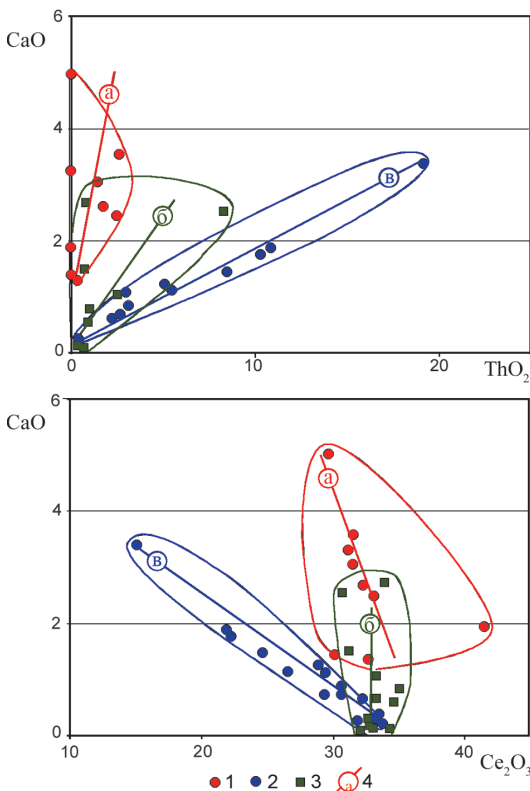


Рис. 5. Диаграммы CaO-ThO₂ и CaO-Ce₂O₃ для монацитов из верхнедокембрийских структурно-вещественных комплексов Башкирского мегантиклинория. 1 – Суранский разрез; 2 – Шатакский комплекс; 3 – Улуелгинско-Кудашмановская зона; 4 – тренды изменения содержаний компонентов (а – Суранский разрез; б – Улуелгинско-Кудашмановская зона; в – Шатакский комплекс).

Сходная картина распределения монацитов по генетическим группам хорошо видна и на диаграмме CaO-Ce₂O₃ (рис. 5), из анализа которой следует, что взаимосвязи между указанными оксидами в каждой из групп характеризуются определенной спецификой: для монацитов из Суранского разреза характерен значительный разброс в содержаниях церия и слабо проявленная обратная зависимость между CaO и Ce₂O₃; минералы из пород Улуелгинско-Кудашмановской зоны отличаются значительными вариациями количеств CaO при небольших изменениях Ce₂O₃; для монацитов из пород Шатакского комплекса характерна четко проявленная обратная зависимость между кальцием и церием с коэффициентом аппроксимации равным 0.94.

В целом, все вариации оксидов на рис. 5 обусловлены изоморфными замещениями Ce-Ca-Th в структуре монацита, но из приведенного выше описания минералов и анализа диаграмм следует принципиальный вывод о том, что перераспределение этих элементов реализовывалось в самостоятельном процессе, характерном для каждого структурно-вещественного комплекса.

Кроме монацитов, минералом, характерным для пород всех описываемых комплексов является алланит. Для сравнительного анализа химического состава алланитов нами использованы данные по минералам из палеопротерозойских углеродистых сланцев Тим-Ястребовского палеорифта (Воронежский кристаллический массив) (Савко и др., 2010) и алланитам из метаморфических сланцев пуйвинской свиты Приполярного Урала (Ковальчук, 2015). Результаты нанесены на диаграммы MgO-Fe*, MnO-Fe*, Al₂O₃-CaO, Ce₂O₃-CaO, Nd₂O₃-CaO, La₂O₃-CaO (рис. 6).

Из рассмотрения названных диаграмм следует, что, во-первых, алланиты из структурно-вещественных комплексов Урала и углеродистых сланцев Тим-Ястребовского палеорифта резко различаются по количеству MgO, Fe* и MnO, образуя локальные непересекающиеся поля, что свидетельствует о наличии «региональной компоненты» в химических составах минералов, обусловленной, вероятнее всего, геотектоническими обстановками формирования минерализации. Во-вторых, между содержаниями Al₂O₃ и CaO в алланитах из всех структурно-вещественных комплексов устанавливается прямая зависимость; при этом максимальный разброс количеств обоих компонентов характерен для минералов из комплексов, описываемых в данной работе. В-третьих, для всех алланитов Уральского региона характерна обратная зависимость между содержанием кальция с одной стороны и РЗЭ с другой, свидетельствующая о широком изоморфизме по принципу Ca ↔ Ce, La, Nd, что, как показано выше, характерно и для монацитов; при этом в алланитах из углеродистых сланцев Тим-Ястребовского палеорифта эта зависимость отсутствует (изменение количества кальция происходит при практически неизменных содержаниях Ce, Nd и La).

Термобарические параметры метаморфизма

Для оценки термических параметров метаморфизма пород характеризуемых комплексов использованы химические составы хлоритов. Температуры их образования

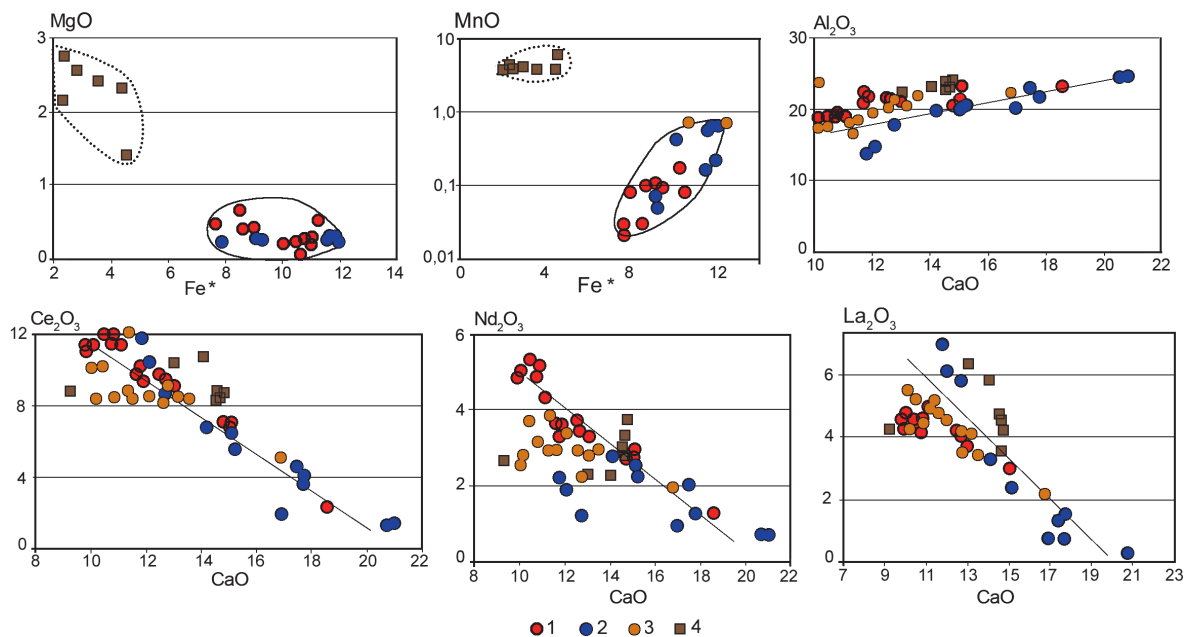


Рис. 6. Диаграммы содержаний элементов (мас. %) в аллитах Суранского разреза и Улуелгинско-Кудашмановской зоны (1), Шатакского комплекса (2), метаморфических сланцах пуйвинской свиты Приполярного Урала (3, по Ковальчук, 2015) и Тим-Ястребовской структуры Воронежского кристаллического массива (4, по Савко и др., 2010). Fe* – суммарное железо в виде FeO.

рассчитаны по формуле $T = -61,9229 + 321,9772 \times Al^{IV}$ (Kranidiotis, MacLean, 1987).

В соответствии с классификацией (Дриц, Коссовская, 1991), хлориты из экзоконтактовых пород Суранского разреза попадают в поля Fe-Mg-хлоритов кластогенных формаций и Fe-Mg- и Mg-Fe-хлоритов основных магматических пород, а температурный интервал их формирования составляет 212-344°C (рис. 7) при относительно небольшом колебании железистости (0.4-0.5). Приуроченность фигуративных точек исследованных хлоритов к указанным полям и малые вариации железистости свидетельствуют о формировании их из флюидной фазы при воздействии магматического расплава на породы рамы. Температуры формирования хлоритов из апомагматических пород Улуелгинско-Кудашмановской зоны располагаются в интервале 171-377°C, а из метатерригенных – 148-410°C. При этом, хорошо видно, что хлориты из пара- и ортопород в значительной степени различаются по железистости (рис. 7). Это связано с тем, что Mg-хлориты ортопород являются результатом замещения клинопироксенов, а Fe-хлориты образовались при гидротермальном процессе, охватившем как магматические, так и терригенные породы, что подтверждается приуроченностью всех точек составов изученных минералов к полю Fe-Mg-хлоритов кластогенных формаций на геокристаллохимической классификационной диаграмме В.А. Дрица и А.Г. Коссовской (1991).

Подразделение минералов на две группы – «высокомагнезиальные» и «низкомагнезиальные», характерно и для хлоритов Шатакского комплекса (рис. 7). Температурный интервал образования первых составляет ~308-350°C, вторых – ~318-402°C. По классификации В.А. Дрица и А.Г. Коссовской (1991) хлориты Шатакского комплекса соответствуют Fe-Mg-хлоритам кластогенных формаций и Fe-Mg- и Mg-Fe-хлоритам основных магматических пород, что свидетельствует о формировании минералов в едином процессе преобразования пород комплекса.

Кроме хлоритов, для определения термобарических условий метаморфизма пород описываемых комплексов нами проанализированы составы светлых слюд. Термобарические параметры их образования приведены на рис. 8а, анализ которого показывает, что максимальная температура соответствовала ~450°C, а давление составляло ~6-7 кбар. При этом наблюдается довольно хорошо проявленная тенденция уменьшения температуры при возрастании давления. Таким образом, вариации P-T параметров свидетельствуют о существовании в Суранском разрезе двух этапов метаморфизма. Первый этап (max T, min P) – экзоконтактовый метаморфизм, второй (min T, max P) – стрессовое давление при региональном метаморфизме.

В породах Улуелгинско-Кудашмановской зоны мусковит присутствует как в виде мелкочешуйчатых

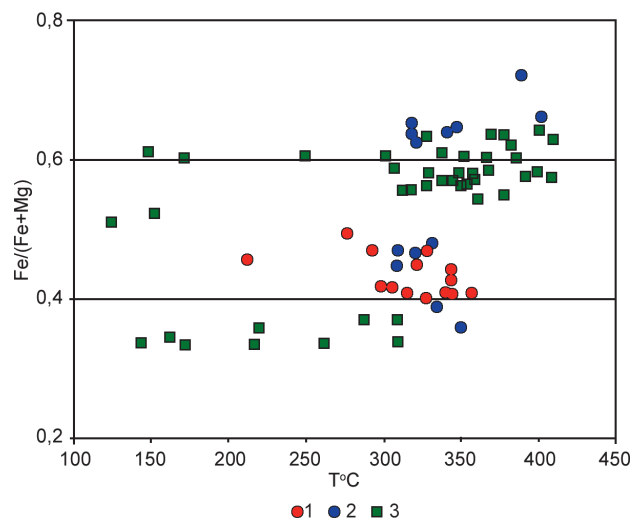


Рис. 7. Диаграмма Fe/(Fe+Mg)-T°C для хлоритов из пород различных верхнедевонских структурно-вещественных комплексов Башкирского мегантиклинория. 1 – Суранский разрез; 2 – Шатакский комплекс; 3 – Улуелгинско-Кудашмановская зона.

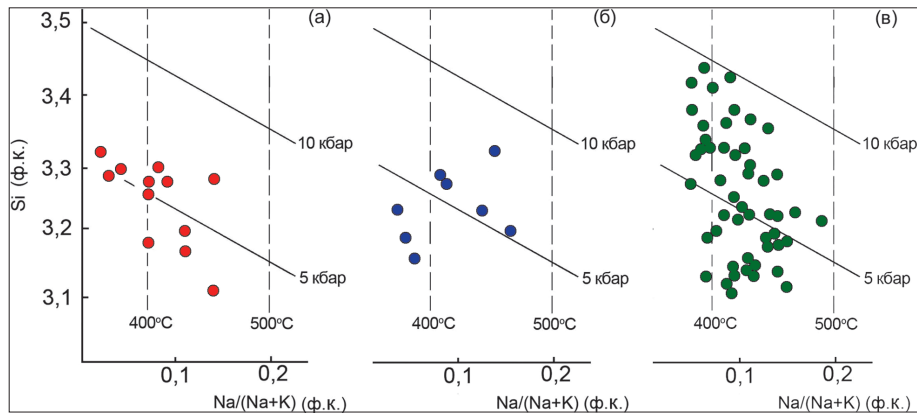


Рис. 8. Диаграммы Si (ф.к.) – Na/(Na+K) (ф.к.) для светлых слюд из терригенных комплексов Башкирского мегантиклинория (а – Суранский разрез; б – Шатакский комплекс; в – Улуелгинско-Кудаимановская зона). Изограда давления по (Chopin, 1981; Massonne, Schreyer, 1989); изограда температуры по (Добрецов и др., 1974; Krogh, Raheim, 1978).

разновидностей (серицит), входящих в состав цемента сланцев и алевросланцев, так и в виде относительно крупнолистоватых кристаллов и их агрегатов, встречающихся и в терригенных и в апомагматических породах. Интерпретация положения точек на диаграмме Si-Na/Na+K (рис. 8в) свидетельствует о том, что светлые слюды в апомагматических породах указанной зоны сформировались в интервалах: давления ~2-9.8 кбар; температуры – 390-450°C. При этом минимальные температуры не совпадают с минимальным давлением, что свидетельствует о преобладании при метаморфизме стрессовой нагрузки. Для терригенных пород разброс значений температуры и давления близок к тем, что характерны для апомагматических образований (T = ~390-490°C, P = ~2.5-9.9 кбар). Также как и для апомагматических пород, максимальные и минимальные температуры и давления, установленные для терригенных образований, не коррелируют между собой.

В терригенных породах Шатакского комплекса новообразованный мусковит установлен в грубообломочных отложениях кузьелгинской подсвиты в ассоциации с хлоритоидом и эпидотом. Оценка термобарических параметров его образования (рис. 8б) показала, что максимальные температура и давление соответствовали T = ~470°C, P = ~8 кбар, а минимальные составляли T = ~380°C, P = ~3 кбар.

Обсуждение результатов и выводы

Вопрос об источниках вещества при формировании редкоземельной минерализации, как уже отмечалось выше, остается предметом острых дискуссий. Общая последовательность смены индекс-минералов РЗЭ при прогрессивном метаморфизме метапелитов описывается следующим образом: детритовый монацит → метаморфический алланит → метаморфический монацит → апатит (Smith, Barero, 1990; Wing et al., 2003; Finger, Krenn, 2007; Janots et al., 2009; Савко и др., 2010 и др.). В то же время оценки термобарических параметров этих замещений, а также механизмы минеральных реакций в перечисленных выше работах значительно варьируют.

На примере материалов по Суранскому разрезу показано, что редкоземельная минерализация формируется при экзоконтактовом метаморфизме, где источником РЗЭ являются магматические породы. Причем, минеральные

ассоциации включают в себя как монацит, так и алланит, хотя случаи, когда монацит и алланит встречаются в одном парагенезисе, достаточно редки (Савко и др., 2010 и др.). Взяв за основу установленный факт формирования редкоземельной минерализации в результате экзоконтактового метаморфизма, можно рассмотреть генетические условия образования РЗЭ-минерализации в других структурно-вещественных комплексах, охарактеризованных в данной работе.

Ввиду того, что одним из источников РЗЭ являются магматические породы, а основным процессом формирования редкоземельной минерализации служит метаморфизм, логично увязать эти процессы с геодинамическими режимами развития территории в определенные временные этапы. Магматические породы Суранского разреза относятся к среднему рифею (Ларионов и др., 2006), первая треть которого характеризовалась проявлением плюмовых процессов (Пучков, Ковалев, 2013; Пучков, 2013; Ernst, 2014), сопровождавшихся в пределах Башкирского мегантиклинория рифтогенезом активного типа и широким распространением магматизма во всех его проявлениях (дайки и силлы, дайковые рои и пояса, вулcano-плутонические ассоциации и интрузивные расчлененные массивы).

Внедрение в таких геодинамических обстановках магматических расплавов в верхние горизонты коры с флюидной проработкой осадочного субстрата приводило к формированию экзоконтактового и флюидно-магматического типов редкоземельной минерализации, различающихся масштабностью локального проявления магматизма (в случае единичных тел формируется экзоконтактовый тип (Суранский разрез)); при образовании вулcano-плутонической ассоциации – флюидно-магматический тип (Шатакский комплекс). О том, что редкоземельная минерализация в породах названных комплексов сформировалась в едином процессе, свидетельствует хорошо выраженная обратная зависимость между содержанием CaO и суммой РЗЭ в монацитах и алланитах каждого комплекса с коэффициентами аппроксимации, равными 0.975 и 0.967, соответственно (рис. 9а, б).

Термические условия реакции алланит ↔ монацит до настоящего времени точно не установлены. Большинство авторов полагает, что алланит замещает монацит в интервале 400-450°C и остается стабильным до амфиболитовой

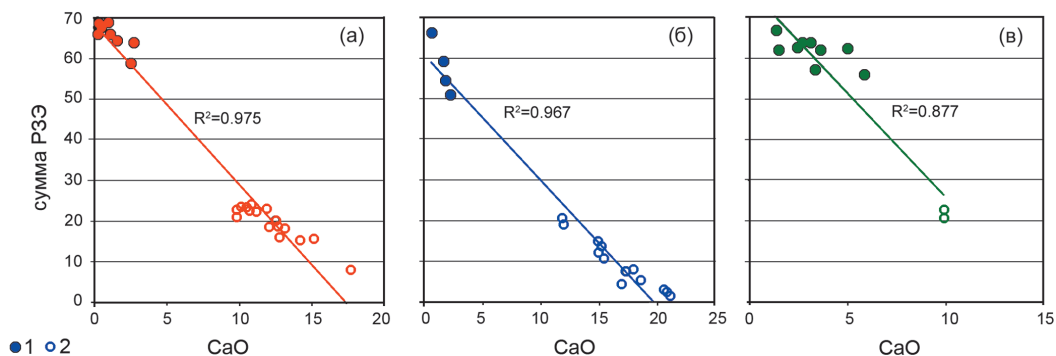


Рис. 9. Диаграммы Σ PЗЭ–CaO для монацитов (1) и алланитов (2) из пород Суранского разреза (а), Шатакского комплекса (б) и Улуелгинско-Кудашмановской зоны (в).

фации. Монацит снова появляется в температурном интервале 450–530°C (Smith, Barero, 1990; Wing et al., 2003; Janots et al., 2006 и др.). Кроме того, установлено, что температура разложения алланита с образованием монацита может варьировать в зависимости от содержаний в породах CaO и Al_2O_3 (Wing et al., 2003). Для наших исследований важным является то, что рассчитанный температурный режим минералообразования (344–450°C – Суранский разрез, 402–470°C – Шатакский комплекс) оказывается близким к температурам сосуществования обеих фаз.

Главным механизмом образования редкоземельных минералов в породах Улуелгинско-Кудашмановской зоны является метаморфизм гидротермального типа, который проявился в этой зоне ~600 млн лет назад (Ковалев и др., 2013). Согласно современным геодинамическим построениям, в венде территория региона развивалась в режиме сжатия (Пучков, 2000), а физико-химические условия минералообразования определялись функционированием локальных разномасштабных флюидно-гидротермальных систем, которые сформировались при смене рифтогенного магматизма процессами водного корового палингенеза и регионального метаморфизма. Спецификой минералообразующих процессов данного этапа являлось перераспределение PЗЭ при метаморфогенном сульфидообразовании (рис. 2), а также значительные вариации содержания CaO в составе монацитов (рис. 5) с установленным ранее изоморфным замещением тория на кальций в структуре минерала и появлению безториевых высококальциевых монацитов и собственных минералов тория (Ковалев и др., 2017). При этом максимальные температуры метаморфизма – 390–490°C, также как и в охарактеризованных выше структурно-вещественных комплексах, предполагают сосуществование как монацита, так и алланита. В данной ситуации нельзя исключить возможности образования монацита за счет разложения алланита, хотя при непосредственном изучении минерализации это не обнаружено.

Таким образом, поведение PЗЭ в позднедокембрийских структурно-вещественных комплексах различного состава и генетической природы Башкирского мегантиклинория определяется воздействием магматического расплава основного состава на осадочный субстрат рамы, при котором лантаноиды обогащают экзоконтактные породы, что приводит к появлению новообразованных PЗЭ-минеральных ассоциаций. Процессы формирования редкоземельной минерализации во многом контролируются физико-химическими параметрами и термобарическими условиями сопутствующего и последующего метаморфизма.

Финансирование

Работа выполнена в рамках Государственного задания, тема № 0252-2017-0012.

Литература

- Добрецов Н.Л., Лаврентьев Ю.Г., Пономарева Л.Г., Поспелова Л.Н. (1974). Статистические исследования белых слюд глаукофансланцевых толщ. *Статистические методы в геологии*, 236, с. 113–133.
- Дриц В.А., Коссовская А.Г. (1991). Глинистые минералы: слюды, хлориты. М.: Наука, 176 с.
- Ковалев С.Г., Высоцкий И.В. (2006). Новый тип благороднометалльной минерализации в терригенных породах Шатакского грабена (западный склон Южного Урала). *Литология и полезные ископаемые*, 4, с. 415–421. <https://doi.org/10.1134/S0024490206040079>
- Ковалев С.Г., Ковалев С.С., Высоцкий С.И. (2017). Th–REE минерализация в докембрийских породах Башкирского мегантиклинория: видовое разнообразие и генезис. *Записки Российского минералогического общества*, 5, с. 59–79.
- Ковалев С.Г., Мичурин С.В., Высоцкий И.В., Ковалев С.С. (2013). Геология, минералогия и металлогеническая специализация углеродсодержащих толщ Улуелгинско-Кудашмановской зоны (западный склон Южного Урала). *Литосфера*, 3, с. 67–88.
- Ковалев С.С., Ковалев С.Г. (2017). Первая находка кальцианкита в терригенных породах Башкирского мегантиклинория. *Геология. Известия Отделения наук о Земле и природных ресурсов АН РБ*, 23, с. 45–50.
- Ковалев С.С., Ковалев С.Г., Тимофеева Е. А. (2017). Новые данные по геологии, геохимии и минералогии Суранского и Интуратовского разрезов (Башкирский мегантиклинорий). *Геологический сборник*, 13, с. 101–118.
- Ковальчук Н.С. (2015). Редкоземельная минерализация в метаморфических сланцах пуйвинской свиты (RF₂), Приполярный Урал. *Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН*, 10, с. 38–44. <https://doi.org/10.19110/2221-1381-2015-10-38-44>
- Ларионов Н.Н., Бергазов И.Р. (2006). Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1:200 000. Лист N-40-XXII (объяснительная записка). Уфа, 185 с.
- Маслов А.В., Ковалев С.Г. (2014). Благороднометалльная специализация терригенных пород нижнего и среднего рифея Башкирского антиклинория (Южный Урал). *Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири*, 3(2), с. 11–14.
- 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. (2008). Геохимия тонкозернистых терригенных пород верхнего докембрия Северной Евразии. Екатеринбург: УрО РАН, 274 с.
- Парначев В.П., Ротарь А.Ф., Ротарь З.М. (1986). Среднерифейская вулканогенно-осадочная ассоциация Башкирского мегантиклинория (Южный Урал). Свердловск: УНИЦ АН СССР, 105 с.
- Пучков В.Н. (2000). Палеогеодинамика Южного и Среднего Урала. Уфа: Даурия, 146 с.
- Пучков В.Н. (2013). Плуомы в геологической истории Урала. *Бюлл. МОИП. Отд. геол.*, 88(4), с. 64–73.
- Пучков В.Н., Ковалев С.Г. (2013). Плуомовые события на Урале и их связь с субглобальными эпохами рифтогенеза. *Сб.: Континентальный рифтогенез, сопутствующие процессы*. Иркутск: ИЗК СО РАНС, с. 34–38.
- Савко К.А., Кориш Е.Х., Пилогин С.М., Полякова Т.Н. (2010). Фазовые равновесия редкоземельных минералов при метаморфизме углеродистых сланцев Тим-Ястребовской структуры, Воронежский

кристаллический массив. *Петрология*, 18(4), с. 402-433. <https://doi.org/10.1134/S0869591110040053>

Bingen B., Demaiffe D., Hertogen J. (1996). 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. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60(8), pp. 1341-1354. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(96\)00006-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00006-3)

Chopin C. (1981). Talc-phengite: a widespread assemblage in high-grade pelitic blueschists of the Western Alps. *J. Petrol.*, 22(4), pp. 628-650. <https://doi.org/10.1093/petrology/22.4.628>

Ernst R.E. (2014). Large igneous provinces. London: Elsevier, 653 p. <https://doi.org/10.1017/CBO9781139025300>

Finger F., Krenn E. (2006). 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. *Lithos*, 95, pp. 103-115. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2006.06.003>

Gibson D.H., Carr S.D., Brown R.L., Hamilton M.A. (2004). Correlations between chemical and age domains in monazite, and metamorphic reactions involving major pelitic phases: an integration of ID-TIMS and SHRIMP geochronology with Y-Th-U X-ray mapping. *Chem. Geol.*, 211, pp. 237-260. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.06.028>

Janots E., Engi M., Rubatto D., Berger A., Gregory C., Rahn M. (2009). Metamorphic rates in collisional orogeny from in situ allanite and monazite dating. *Geology*, 37(1), pp. 11-14. <https://doi.org/10.1130/G25192A.1>

Janots E., Negro F., Brunet F., Coffee B., Engi M., Bouybaouene M.L. (2006). Evolution of REE mineralogy in HP-LT metapelites of the Septime complex, Rif, Morocco: monazite stability and geochronology. *Lithos*, 87, pp. 214-234. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2005.06.008>

Kohn M.J., Malloy M.A. (2004). Formation of monazite via prograde metamorphic reactions among common silicates: Implications for age determinations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68(1), pp. 101-113. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00258-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00258-8)

Kranidiotis P., MacLean W.H. (1987). Systematic of Chlorite Alteration at the Phelps Dodge Massive Sulfide Deposit, Matagami, Quebec. *Economic Geology*, 82, pp. 1808-1911. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.82.7.1898>

Krogh E.J., Raheim A. (1978). Temperature and pressure dependence of Fe-Mg partitioning between garnet and phengite, with particular reference eclogites. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 66(1), pp. 75-80. <https://doi.org/10.1007/BF00376087>

Lanzirotti A., Hanson G.N. (1996). Geochronology and geochemistry of multiple generations of monazite from the Wepawaug Schist, Connecticut, USA: implications for monazite stability in metamorphic rocks. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 125, pp. 332-340. <https://doi.org/10.1007/s004100050226>

Massonne H.J., Schreyer W. (1989). Stability field of the high-pressure assemblage talc+phengite and two new phengite barometers. *Europ. J. Mineral.*, 1, pp. 391-410. <https://doi.org/10.1127/ejm/1/3/0391>

McFarlane C.R.M., Connelly J.N., Carlson W.D. (2005). Monazite and xenotime petrogenesis in the contact aureole of the Makhavinekh Lake Pluton, northern Labrador. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 148, pp. 524-541. <https://doi.org/10.1007/s00410-004-0618-7>

Smith H.A., Barero B. (1990). Monazite U-Pb dating of staurolite grade metamorphism in pelitic schists. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 105, pp. 602-615. <https://doi.org/10.1007/BF00302498>

Taylor S.R., McLennan S.M. (1985). The continental crust; its composition and evolution. Cambridge: Blackwell, 312 p.

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

Wing B.A., Ferry J.M., Harrison T.M. (2003). Prograde destruction and formation of monazite and allanite during contact and regional metamorphism of pelites: petrology and geochronology. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 145, pp. 228-250. <https://doi.org/10.1007/s00410-003-0446-1>

Сведения об авторах

Сергей Григорьевич Ковалев – доктор геол.-мин. наук, директор, Институт геологии УФИЦ РАН

Россия, 450077, Уфа, ул. К.Маркса, 16/2

Тел: +7(347)2728256, e-mail: kovalev@ufaras.ru

Андрей Викторович Маслов – доктор геол.-мин. наук, главный научный сотрудник, член-корреспондент РАН, Институт геологии и геохимии УрО РАН

Россия, 620016, Екатеринбург, ул. Вонсовского, 15

Сергей Сергеевич Ковалев – младший научный сотрудник, Институт геологии УФИЦ РАН

Россия, 450077, Уфа, ул. К.Маркса, 16/2

Статья поступила в редакцию 14.01.2020;

Принята к публикации 24.04.2020;

Опубликована 30.06.2020

IN ENGLISH

Mineralogical and geochemical aspects of rare-earth elements behavior during metamorphism (on the example of the Upper Precambrian structural-material complexes of the Bashkir megaanticlinorium, South Urals)

S.G. Kovalev^{1}, A.V. Maslov^{1,2}, S.S. Kovalev¹*

¹Institute of Geology – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences, Ufa, Russian Federation

²Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russian Federation

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

Abstract. The article provides new data on geochemistry and mineralogy of rare-earth elements (REE) in rocks of structural-material complexes of the Bashkir megaanticlinorium, which underwent metamorphic transformations of various nature: contact metamorphism (Suran section); syn- and postgenetic contact-dislocation metamorphism (Shatak complex) and hydrothermal metamorphism (Uluelga-Kudashmanovo zone). It has been established that when a magmatic melt is exposed to sediments, the latter are enriched with REEs with the formation of rare earth minerals (monazite, allanite, xenotime et al.). The study of the chemical composition of monazites and allanites showed that all variations of oxides in the composition of the former are due to isomorphous Ce-Ca-Th substitutions in the structure of minerals, but redistribution of these elements was an independent process characteristic of each structural-material complex. The study of allanites made

it possible to establish the presence of isomorphism according to the Ca↔Ce, La, Nd principle, as well as the sharp difference between the characterized minerals in the amount of MgO, Fe* and MnO from analogues from other regions, which indicates the presence of a regional component in the chemical compositions of minerals altogether, geotectonic settings of mineralization formation. The temperature regimes of mineral-forming processes with metamorphic transformations of rocks calculated from chlorite and muscovite compositions (344-450°C – Suran section, 402-470°C – Shatak complex, 390-490°C – Uluelga-Kudashmanovo zone) indicate the possibility of stable coexistence of the association monazite-allanite. It was established that when a magmatic melt on the sedimentary substrate of the frame, the lanthanides enrich the exocontact rocks with the formation of newly formed REE-mineral associations. At the same time, the processes of

formation of rare-earth mineralization are largely determined by the physicochemical parameters and thermobaric conditions of the accompanying and subsequent metamorphism.

Keywords: South Ural, Bashkir megaanticlinorium, structural-material complexes, Upper Precambrian, rare-earth elements, contact metamorphism, monazite, allanite

Recommended citation: Kovalev S.G., Maslov A.V., Kovalev S.S. (2020). Mineralogical and geochemical aspects of rare-earth elements behavior during metamorphism (on the example of the Upper Precambrian structural-material complexes of the Bashkir megaanticlinorium, South Urals). *Georesursy = Georesources*, 22(2), pp. 56-66. DOI: <https://doi.org/10.18599/grs.2020.2.56-66>

References

- Bingen B., Demaiffe D., Hertogen J. (1996). 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. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60(8), pp. 1341-1354. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(96\)00006-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00006-3)
- Chopin C. (1981). Talc-phengite: a widespread assemblage in high-grade pelitic blueschists of the Western Alps. *J. Petrol.*, 22(4), pp. 628-650. <https://doi.org/10.1093/petrology/22.4.628>
- Dobretsov N.L., Lavrentiev Yu.G., Ponomareva L.G., Pospelova L.N. (1974). Statistical studies of white micas of the glaucophans schist strata. *Coll. papers: Statistical methods in geology*, 236, pp. 113-133. (In Russ.)
- Drits V.A., Kossovskaya A.G. (1991). Clay minerals: mica, chlorite. Moscow: Nauka, 176 p. (In Russ.)
- Ernst R.E. (2014). Large igneous provinces. London: Elsevier, 653 p. <https://doi.org/10.1017/CBO9781139025300>
- Finger F., Krenn E. (2006). 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. *Lithos*, 95, pp. 103-115. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2006.06.003>
- Gibson D.H., Carr S.D., Brown R.L., Hamilton M.A. (2004). Correlations between chemical and age domains in monazite, and metamorphic reactions involving major pelitic phases: an integration of ID-TIMS and SHRIMP geochronology with Y-Th-U X-ray mapping. *Chem. Geol.*, 211, pp. 237-260. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.06.028>
- Janots E., Engi M., Rubatto D., Berger A., Gregory C., Rahn M. (2009). Metamorphic rates in collisional orogeny from in situ allanite and monazite dating. *Geology*, 37(1), pp. 11-14. <https://doi.org/10.1130/G25192A.1>
- Janots E., Negro F., Brunet F., Coffee B., Engi M., Bouybaouene M.L. (2006). Evolution of REE mineralogy in HP-LT metapelites of the Septide complex, Rif, Morocco: monazite stability and geochronology. *Lithos*, 87, pp. 214-234. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2005.06.008>
- Kohn M.J., Malloy M.A. (2004). Formation of monazite via prograde metamorphic reactions among common silicates: Implications for age determinations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68(1), pp. 101-113. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00258-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00258-8)
- Kovalev S.G., Vysotskiy I.V. (2006). A new type of noble metal mineralization in terrigenous rocks of the Shatak graben, western slope of the southern Urals. *Lithology and Mineral Resources*, 41(4), pp. 371-377. (In Russ.) <https://doi.org/10.1134/S0024490206040079>
- Kovalev S.G., Michurin S.V., Vysotskiy I.V., Kovalev S.S. (2013). Geology, mineralogy and metallogenic specialization of carbon-containing strata of the Uluelginsko-Kudashman zone (western slope of the South Urals). *Lithosphere (Russia)*, 3, pp. 67-88. (In Russ.)
- Kovalev S.G., Kovalev S.S., Vysotskiy S.I. (2017). Th – REE mineralization in Precambrian rocks of the Bashkir meganticlinorium: species diversity and genesis. *Zapiski RMO = Proceedings of the Russian Mineralogical Society*, 5, pp. 59-79. (In Russ.)
- Kovalev S.S., Kovalev S.G. (2017). The first find of calcioankilite in terrigenous rocks of the Bashkir meganticlinorium. *Geologiya. Izvestia Otdeleniya nauk o Zemle i prirodnikh resursov Akademii nauk Respubliki Bashkortostan*, 23, pp. 45-50. (In Russ.)
- Kovalev S.S., Kovalev S.G., Timofeeva E.A. (2017). New data on the geology, geochemistry and mineralogy of the Suran and Inturatov sections (Bashkir meganticlinorium). *Geologicheskii sbornik*, 13, pp. 101-118. (In Russ.)
- Kovalchuk N.S. (2015). Rare-earth mineralization in metamorphic schists of the Puyvinskaya suite (RF2), Subpolar Ural. *Vestnik of the Institute of Geology of the Komi Science Centre UB RAS*, 10, pp. 38-44. (In Russ.) <https://doi.org/10.19110/2221-1381-2015-10-38-44>
- Kranidiotis P., MacLean W.H. (1987). Systematic of Chlorite Alteration at the Phelps Dodge Massive Sulfide Deposit, Matagami, Quebec. *Economic Geology*, 82, pp. 1808-1911. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.82.7.1898>
- Krogh E.J., Raheim A. (1978). Temperature and pressure dependence of Fe-Mg partitioning between garnet and phengite, with particular reference eclogites. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 66(1), pp. 75-80. <https://doi.org/10.1007/BF00376087>
- Lanzarotti A., Hanson G.N. (1996). Geochronology and geochemistry of multiple generations of monazite from the Wepawaug Schist, Connecticut, USA: implications for monazite stability in metamorphic rocks. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 125, pp. 332-340. <https://doi.org/10.1007/s004100050226>
- Larionov N.N., Bergazov I.R. (2006). State geological map of the Russian Federation. Scale 1: 200 000. Sheet N-40-XXII (explanatory note). Ufa, 185 p. (In Russ.)
- Maslov A.V., Kovalev S.G. (2014). Noble metal specialization of terrigenous rocks of the lower and middle Riphean of the Bashkir anticlinorium (Southern Urals). *Geology and mineral resources of Siberia*, 3(2), pp. 11-14. (In Russ.)
- 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., Vescheva S.V., Lepikhina O.P. (2008). Geochemistry of fine-grained terrigenous rocks of the Upper Precambrian of Northern Eurasia. Yekaterinburg: UB of RAS, 274 p. (In Russ.)
- Massonne H.J., Schreyer By.W. (1989). Stability field of the high-pressure assemblage talc+phengite and two new phengite barometers. *Europ. J. Mineral.*, 1, pp. 391-410. <https://doi.org/10.1127/ejm/1/3/0391>
- McFarlane C.R.M., Connelly J.N., Carlson W.D. (2005). Monazite and xenotime petrogenesis in the contact aureole of the Makhavinekh Lake Pluton, northern Labrador. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 148, pp. 524-541. <https://doi.org/10.1007/s00410-004-0618-7>
- Parachev V.P., Rotar A.F., Rotar Z.M. (1986). Middle Riphean volcanic-sedimentary association of the Bashkir meganticlinorium (Southern Urals). Sverdlovsk: UC AN USSR, 105 p. (In Russ.)
- Puchkov V.N. (2000). Paleogeodynamics of the Southern and Middle Urals. Ufa: Dauria, 146 c. (In Russ.)
- Puchkov V.N. (2013). Plumes in the geological history of the Urals. *Bull. MOIP, Otd. geol.*, 88(4), pp. 64-73. (In Russ.)
- Puchkov V.N., Kovalev S.G. (2013). Plume events in the Urals and their relationship with subglobal epochs of riftogenesis. *Coll. papers: Continental rifting, associated processes*. Irkutsk: IZK SB RANS, pp. 34-38. (In Russ.)
- Savko K.A., Korish E.Kh., Pilyugin S.M., Polyakova T.N. (2010). Phase equilibria of rare-earth minerals during metamorphism of carbonaceous schists of the Tim-Yastrebovskaya structure, Voronezh crystalline massif. *Petrology*, 18 (4), pp. 402-433. (In Russ.) <https://doi.org/10.1134/S0869591110040053>
- Smith H.A., Barero B. (1990). Monazite U-Pb dating of staurolite grade metamorphism in pelitic schists. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 105, pp. 602-615. <https://doi.org/10.1007/BF00302498>
- Taylor S.R., McLennan S.M., (1985). The continental crust; its composition and evolution. Cambridge: Blackwell, 312 p.
- Tomkins H.S., Pattison D.R.M. (2007). Accessory phase petrogenesis in relation to major phase assemblages in pelites from the Nelson contact aureole, southern British Columbia. *J. Metam. Geol.*, 25, pp. 401-421. <https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.2007.00702.x>
- Wing B.A., Ferry J.M., Harrison T.M. (2003). Prograde destruction and formation of monazite and allanite during contact and regional metamorphism of pelites: petrology and geochronology. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 145, pp. 228-250. <https://doi.org/10.1007/s00410-003-0446-1>

About the Authors

Sergey G. Kovalev – Director, Dr. Sci. (Geology and Mineralogy), Institute of Geology – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences

16/2, Karl Marx st., Ufa, 450077, Russian Federation
E-mail: kovalev@ufaras.ru

Andrey V. Maslov – Chief Researcher, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Dr. Sci. (Geology and Mineralogy), Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

15, Vonsovsky st., Yekaterinburg, 620016, Russian Federation

Sergey S. Kovalev – Junior Researcher, Institute of Geology – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences

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

Manuscript received 14 January 2020;

Accepted 24 April 2020; Published 30 June 2020