

УДК 552.331.2:553.493:549.618.1

РЕДКОЗЕМЕЛЬНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ В ЩЕЛОЧНЫХ И СУБЩЕЛОЧНЫХ ПОРОДАХ БАЛБУКСКОГО КОМПЛЕКСА (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

Е.П. Макагонов, В.А. Котляров

Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс; mak@mineralogy.ru

RARE EARTH MINERALS IN ALKALINE AND SUBALKALINE ROCKS OF THE BALBUK COMPLEX (SOUTH URALS)

E.P. Makagonov, V.A. Kotlyarov

Institute of Mineralogy UB RAS, Miass; mak@mineralogy.ru

В статье охарактеризован минеральный состав щелочных и субщелочных пород Балбукского комплекса (Южный Урал). Основные редкоземельные минералы из пород комплекса представлены монацитом-(Ce), алланитом-(Ce), рабдофаном-(Ce). Наибольшее содержание редких земель характерно для эпидота (до 15.6 мас. %) с преобладанием оксидов Ce, La, Nd, Pr. Кристаллизация РЗЭ-эпидотов проходила на последних стадиях формирования субщелочных-щелочных пород и в начальную стадию образования скарнов. При метасоматических процессах РЗЭ-эпидот разлагался с образованием рабдофана-(Ce). Породы Балбукского комплекса служат первичными коллекторами РЗЭ и источниками этих элементов для вторичных коллекторов – амфиболовых и хлоритовых пород, а также кор выветривания.

Илл. 5. Табл. 7. Библ. 11.

Ключевые слова: редкоземельная минерализация, субщелочные породы, Балбукский комплекс, Южный Урал.

Mineral composition of alkaline and subalkaline rocks of the Balbuk complex (South Urals) is characterized. The major REE minerals are monazite-(Ce), allanite-(Ce), and rhabdophane-(Ce). The highest REE content with dominant Ce, La, Nd, and Pr oxides is typical of epidote (up to 15.6 wt. %). The REE-bearing epidote crystallized at the last stage of formation of alkaline-subalkaline rocks and at the initial stage of formation of skarns. Rhabdophane-(Ce) is a product of decomposition of REE-bearing epidote during metasomatic processes. The rocks of the Balbuk complex are the primary sources of REEs for amphibole and chlorite rocks, which are developed after alkaline and subalkaline rocks, as well as for weathered rocks.

Figures 5. Tables 7. References 11.

Key words: REE minerals, subalkaline rocks, Balbuk complex, South Urals.

Введение

В Западно-Магнитогорской зоне с восточной стороны Главного Уральского разлома в полосе, простирающейся от Верхнего Уфалея до широты Магнитогорска, известны геохимические аномалии, проявления и месторождения редкоземельных и редких элементов (Золоев и др., 2004). Эти проявления часто приурочены к дайкам и малым интрузиям щелочных и субщелочных пород. Интрузивные тела залегают в серпентинитах, местами пересекая блоки эффузивных пород поляковской толщи ордовикского возраста.

В составе пород дайкового комплекса различают монцониты, кварцевые монцониты, монцодиориты, сиениты, кварцевые сиениты, граносиениты, щелочные и лейкократовые граниты. Субщелочные породы пространственно сопряжены с проявлениями карбонатитов. На этой же площади в пределах ультраосновных массивов располагаются участки

хлоритовых и амфиболовых пород с редкоземельной и редкометалльной минерализацией. Весь этот набор отнесён к рудоносному карбонатит-сиенит-хлоритолитовому комплексу (Левин и др., 1995). Кроме того, с комплексом субщелочных пород пространственно связаны РЗЭ-минерализованные коры выветривания.

Наиболее разведана и изучена редкоземельная минерализация в дайках севернее г. Карабаш. В предлагаемой работе приводится характеристика минералов в щелочных и субщелочных породах северной части Западно-Магнитогорской зоны, в Миасском районе.

Методы исследования

Химический состав пород определён силикатным анализом в Южно-Уральском центре коллективного пользования по исследованию минерального сырья (г. Миасс, ИМин УрО РАН); аналитики Т.Ф. Семёнова, М.Н. Малярёнок, М.С. Свиренко. Состав минералов изучался на растровом электронном микроскопе РЭММА-202М с энерго-дисперсионной приставкой LZ-5 (ИМин УрО РАН, аналитик В.А. Котляров). При проведении количественного анализа использовались стандарты чистых металлов (MICRO-ANALYSIS CONSULTANTS LTD, X-RAY MICROPROBE STANDARDS, REGISTERED STANDARD NUMBER 1362) или стандарты синтетических (или природных) минералов (ASTIMEX SCIENTIFIC LIMITED, MINM 25-53, Mineral Mount Serial N0:01-044). F и Cl в апатите определены на электронном микроскопе TESCAN Vega3 SBU, стандарт – НОРМА. УНИВ1. 25.10.74 ГТ (ИМин УрО РАН, аналитик И.А. Блинов).

Субщелочные породы Балбукского комплекса

В Западно-Магнитогорской мегазоне малые интрузивные тела субщелочного состава отнесены к Балбукскому комплексу (Салихов, 1985). Химические составы пород комплекса приведены в ряде работ (Макагонов и др., 2013; Знаменский и др., 2014а; 2014б). Все разновидности пород комплекса обладают высокими концентрациями РЗЭ – до 230 г/т (Знаменский и др., 2014а; 2014б). Отмечается, что для пород этой группы характерен пологий слабо фракционированный тренд распределения РЗЭ с преобладанием лёгких лантаноидов; в спектрах распределения РЗЭ незначительные разнонаправленные аномалии Eu и Ce. Породы характеризуются существенным накоплением лёгких лантаноидов

(La/Yb = 16.95–27.38) и наличием на спайдер-диаграммах редких элементов хорошо выраженных положительных аномалий Ba и Zr и отрицательных аномалий Nb и Ti (Знаменский и др., 2014а; 2014б).

Характерная особенность пород комплекса – порфировидная структура. Порфировидные выделения величиной от 1 мм до 2 см представлены амфиболами и плагиоклазами. Содержание порфировых вкрапленников 10–60 % объёма. По составу большая часть амфиболов относится к ферричермакиту и магнезиоферригорнблендиту (табл. 1, ан. 1–5). Индивиды амфиболов чёрного цвета с синеватым отливом часто хорошо огранены. На вкрапленниках амфибола наиболее развиты грани форм {110} и {011}. Менее развиты формы {010}, {001}, {0 $\bar{1}$ 1}, {1 $\bar{1}$ 0} и др. Нередки двойники по (100). Под микроскопом CNg 13°, плеохроизм по Ng зелёный с голубоватым отливом, по Nm – зелёный, по Np – желтовато-зелёный; Ng > Nm > Np. Ферричермакиты обогащены щелочами. Иногда количество щелочей в структурной позиции А амфиболов превышает 50 % (см. табл. 1, ан. 6–7), что позволяет определить минералы как калиймагнезиогастингсит и магнезиогастингсит (Hawthorne et al., 2012).

Вкрапленники плагиоклаза величиной 0.2–3 мм, таблитчатого облика с несовершенными гранями форм {110}, {010}, {001}, {10 $\bar{1}$ }, {10 $\bar{2}$ } и {011} часто сложно сдвойникованы. Плагиоклаз обычно сосюритизирован и альбитизирован. Судя по углу симметричного погасания индивидов в двойниках по альбитовому закону, состав первичного плагиоклаза был от среднего до кислого (андезины, олигоклазы, альбиты). В минерале отмечаются незначительные примеси Fe, Mg, K. Из редких элементов присутствует стронций до 1488 ppm (Архиреев и др., 2012).

Основная масса порфировидных пород мелкозернистая; состоит из плагиоклаза, амфибола, микроклина, кварца. Из аксессуарных минералов наиболее распространены фтороapatит, титанит, циркон. Кроме того, отмечаются алланит, ильменит, магнетит, монацит, пирит, борнит, сфалерит, халькопирит, галенит.

Состав амфиболов и плагиоклазов основной массы в целом соответствует составу порфировидных выделений. Калиевый полевой шпат наблюдается в виде выделений с неровными границами в основной массе и содержит редкие примеси: Rb до 124.0 г/т, Sr до 701.5 г/т (Архиреев и др., 2012).

Титанит встречается в двух разновидностях: в форме клиновидных кристаллов от микронных

Таблица 1

**Химический состав амфиболов из монзонит-порфиров (1–3, 5–9) и кварцевого
сиенит-порфира (4) Балбукского комплекса (мас. %)**

Table 1

**Chemical composition of amphibole from porphyritic monzonite (1–3, 5–9) and porphyritic quartz
syenite (4) of the Balbuk complex (wt. %)**

№ ан.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO ₂	41.39	40.99	40.00	46.59	45.13	40.11	41.75	51.87	53.35
TiO ₂	0.66	0.66	0.30	0.75	1.26	0.54	0.47	0.01	0.03
Al ₂ O ₃	15.07	13.74	14.02	8.02	7.01	14.31	13.12	2.33	0.72
FeO	18.99	17.64	21.47	16.35	21.67	20.50	19.12	19.80	17.49
MnO	0.28	0.57	0.45	0.72	0.18	0.34	0.37	0.05	0.48
MgO	9.14	10.74	7.69	13.73	9.65	8.21	9.20	10.42	12.42
CaO	10.90	11.12	11.55	11.02	11.44	11.54	11.90	12.47	13.25
Na ₂ O	1.32	1.60	1.25	1.05	1.21	1.41	1.28	–	0.31
K ₂ O	1.18	1.13	1.43	0.18	0.74	1.43	1.38	0.88	0.15
Сумма	98.93	98.19	98.16	98.41	98.29	98.39	98.59	97.83	98.20
Расчётные формулы (1–7 – на 13 катионов, 8–9 – на 15 катионов)									
1. (K _{0.22} Na _{0.07}) _{0.29} (Ca _{1.70} Na _{0.30}) ₂ (Mg _{1.98} Fe ³⁺ _{1.26} Fe ²⁺ _{1.06} Al _{0.60} Ti _{0.07} Mn _{0.03}) ₅ (Si _{6.02} Al _{1.98}) _{8.00} O ₂₂ (OH) ₂ 2. (K _{0.21} Na _{0.20}) _{0.41} (Ca _{1.74} Na _{0.26}) ₂ (Mg _{2.34} Fe ³⁺ _{1.36} Fe ²⁺ _{0.80} Al _{0.36} Ti _{0.07} Mn _{0.07}) ₅ (Si _{5.99} Al _{2.01}) _{8.00} O ₂₂ (OH) ₂ 3. (K _{0.27} Na _{0.22}) _{0.49} (Ca _{1.86} Na _{0.14}) ₂ (Mg _{1.72} Fe ³⁺ _{1.61} Fe ²⁺ _{1.08} Al _{0.49} Mn _{0.07} Ti _{0.03}) ₅ (Si _{6.01} Al _{1.99}) _{8.00} O ₂₂ (OH) ₂ 4. K _{0.03} (Ca _{1.68} Na _{0.29}) _{1.97} (Mg _{2.91} Fe ³⁺ _{1.55} Fe ²⁺ _{0.39} Mn _{0.09} Ti _{0.06}) ₅ (Si _{6.63} Al _{1.37}) _{8.22} O ₂₂ (OH) ₂ 5. (K _{0.21} Na _{0.18}) _{0.32} (Ca _{1.83} Na _{0.17}) ₂ (Mg _{2.15} Fe ²⁺ _{1.87} Fe ³⁺ _{0.84} Ti _{0.12} Mn _{0.02}) ₅ (Si _{6.74} Al _{1.26}) _{8.00} O ₂₂ (OH) ₂ 6. (K _{0.27} Na _{0.25}) _{0.53} (Ca _{1.85} Na _{0.15}) ₂ (Mg _{1.83} Fe ²⁺ _{1.55} Fe ³⁺ _{1.01} Al _{0.51} Ti _{0.06} Mn _{0.04}) ₅ (Si _{5.99} Al _{2.01}) _{8.00} O ₂₂ (OH) ₂ 7. (Na _{0.26} K _{0.26}) _{0.52} (Ca _{1.89} Na _{0.11}) ₂ (Mg _{2.04} Fe ²⁺ _{1.58} Fe ³⁺ _{0.79} Al _{0.49} Ti _{0.05} Mn _{0.05}) ₅ (Si _{6.20} Al _{1.80}) _{8.00} O ₂₂ (OH) ₂ 8. K _{0.17} Ca _{2.00} (Mg _{2.33} Fe ²⁺ _{2.48} Al _{0.18} Mn _{0.01}) ₅ (Si _{7.77} Al _{0.23}) _{8.00} O ₂₂ [O _{0.04} (OH) _{1.98}] ₂ 9. (Na _{0.09} Ca _{0.08} K _{0.03}) _{0.19} Ca _{2.00} (Mg _{2.71} Fe ²⁺ _{1.82} Fe ³⁺ _{0.32} Mn _{0.06}) ₅ (Si _{7.80} Al _{0.12}) _{7.93} O ₂₂ (OH) ₂									

Примечание. 1–2 – ферричермакит; 3 – феррочермакит; 4–5 – магнезиоферригорнблендит; 6 – калиймагнезиогастингсит; 7 – магнезиогастингсит; 8 – ферроактинолит; 9 – актинолит.

Note. 1–2 – ferritschermakite; 3 – ferrotschermakite; 4–5 – magnesioferrihornblende; 6 – K-magnesiohastingsite; 7 – magnesiohastingsite; 8 – ferroactinolite; 9 – actinolite.

размеров до 0.5 мм и в виде пятнистых выделений в актинолитовых псевдоморфозах, развитых по ферричермакиту. В титаните постоянные примеси Al, Fe, реже – Nb, Mg, V, Mn (табл. 2).

Кристаллы циркона величиной 20–120 мкм, реже до 1 мм, от короткопризматических до длиннопризматических, с гранями форм {110}, {110}, {111}, {221}, {331} и др., буроватые, зональные и секториальные, с большим количеством включений, образуют не менее 4-х генераций (Макагонов и др., 2013). В составе цирконов обычная примесь HfO₂ до 2 мас. % (табл. 3), изредка отмечается присутствие иттрия. Ранее определены содержания, г/т: U 50–1300, Th 25–440, Pb 0–1.5 (Архиреев и др., 2012).

Выделения ильменита сложной формы, часто каплевидные размером 0.01–0.5 мм, имеют разный состав, мас. %: 1) TiO₂ 52.62; FeO 42.37; MnO 3.83; сумма 99.69; 2) TiO₂ 53.26; FeO 42.8; MnO 3.58; сумма

99.91; 3) TiO₂ 54.28; FeO 34.55; MnO 10.98; Al₂O₃ 0.16; сумма 99.97. Примесь марганца до 0.23 формульных коэффициентов (ф. к.), ванадия до 0.02 ф. к.

Апатит образует призматические кристаллы величиной 0.01–0.80 мм с формами {10 $\bar{1}$ 0} и {0001}, редко – с гранями дипирамиды {10 $\bar{1}$ 1}. Содержание его в породах до 0.5 % объёма. В составе апатита практически постоянная примесь хлора и фтора (табл. 4), иногда отмечается присутствие незначительной примеси Fe. Фторапатиты содержат примеси (г/т): Sr 1284, Nd 162 (Архиреев и др., 2012).

Среди редкоземельных минералов обнаружены монацит-(Ce), алланит-(Ce) и эпидоты с редкоземельными элементами.

Монацит-(Ce) встречается редко, в виде микронных выделений каплевидной формы. Кроме Ce, La, Nd, Pr, в нём обычна примесь Th, Ca, Sr, в тетраэдрических позициях – до 15 % ф. к. кремния и серы (табл. 5, ан. 1–2).

Таблица 2

Химический состав титанита из монцонит-порфириров Балбукского комплекса (мас. %)

Table 2

Chemical composition of titanite from porphyritic monzonite of the Balbuk complex (wt. %)

№ ан.	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	29.23	31.85	29.55	30.4	30.84	31.01	31.73
TiO ₂	37.84	32.15	38.17	34.85	37.38	36.32	35.02
Al ₂ O ₃	1.61	7.03	2.94	5.71	2.49	4.52	4.52
FeO	1.41	0.46	2.11	0.54	0.85	0.38	1.21
MnO	—	—	—	—	—	—	0.01
MgO	0.72	—	—	—	—	—	—
CaO	26.71	28.53	26.57	27.82	27.49	27.42	26.73
Nb ₂ O ₅	1.86	—	—	—	—	—	—
V ₂ O ₃	—	—	0.58	—	—	—	—
Сумма	99.38	100.02	99.92	99.32	99.05	99.65	99.22
Расчётные формулы (на 3 катиона)							
1. (Ca _{0.94} Fe _{0.04} Mg _{0.03}) _{1.01} (Ti _{0.94} Nb _{0.03} Al _{0.02}) _{0.99} (Si _{0.96} Al _{0.04}) _{1.00} O _{4.00} O _{0.97} 2. (Ca _{0.97} Fe _{0.01}) _{0.98} (Ti _{0.76} Al _{0.26}) _{1.02} Si _{1.00} O _{4.00} O _{0.89} 3. (Ca _{0.92} Fe _{0.06}) _{0.98} (Ti _{0.94} Al _{0.07} V _{0.01}) _{1.02} (Si _{0.96} Al _{0.04}) _{1.00} O _{4.00} O _{0.96} 4. (Ca _{0.96} Fe _{0.01}) _{0.97} (Ti _{0.84} Al _{0.19}) _{1.03} (Si _{0.97} Al _{0.03}) _{1.00} O _{4.00} O _{0.92} 5. (Ca _{0.96} Fe _{0.02}) _{0.98} (Ti _{0.92} Al _{0.10}) _{1.02} Si _{1.00} O _{4.00} O _{0.97} 6. (Ca _{0.94} Fe _{0.01}) _{0.95} (Ti _{0.88} Al _{0.17}) _{1.05} Si _{1.00} O _{4.00} O _{0.96} 7. (Ca _{0.92} Fe _{0.04}) _{0.96} (Ti _{0.85} Al _{0.17}) _{1.02} Si _{1.02} O _{4.00} O _{0.96}							

Таблица 3

Химический состав циркона из монцонит-порфириров Балбукского комплекса (мас. %)

Table 3

Chemical composition of zircon from porphyritic monzonite of the Balbuk complex (wt. %)

№ ан.	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	32.47	33.8	33.41	33.78	32.65	31.87
ZrO ₂	65.86	63.66	64.77	64.11	65.19	64.71
HfO ₂	1.20	1.81	1.65	1.81	1.29	0.81
Y ₂ O ₃	—	—	—	—	—	1.99
Сумма	99.53	99.27	99.83	99.7	99.13	99.38
Расчётные формулы (на 2 катиона)						
1. (Zr _{0.98} Hf _{0.02}) _{1.00} Si _{1.00} O _{4.01} 2. (Zr _{0.94} Hf _{0.03}) _{0.97} Si _{1.03} O _{4.02} 3. (Zr _{0.96} Hf _{0.03}) _{0.99} Si _{1.01} O _{4.01} 4. (Zr _{0.95} Hf _{0.03}) _{0.98} Si _{1.02} O _{4.02} 5. (Zr _{0.98} Hf _{0.02}) _{1.00} Si _{1.00} O _{4.01} 6. (Zr _{0.98} Y _{0.02} Hf _{0.01}) _{1.01} Si _{0.99} O _{4.00}						

Таблица 4

Химический состав апатита из пород Балбукского комплекса (мас. %)

Table 4

Chemical composition of apatite from rocks of the Balbuk complex (wt. %)

№ ан.	1	2	3	4	5
CaO	55.48	56.47	55.07	55.05	56.52
P ₂ O ₅	42.85	43.17	42.28	42.63	43.26
Cl	1.03	0.49	0.16	0.29	1.04
F	1.25	0.87	0.39	—	—
Сумма	100.61	101.00	97.90	97.97	100.82
Расчётные формулы (P = 3)					
1. Ca _{4.92} (PO ₄) ₃ (Cl _{0.29} F _{0.39} (OH) _{0.16}) _{0.84} 2. Ca _{4.97} (PO ₄) ₃ (Cl _{0.14} F _{0.27} (OH) _{0.53}) _{0.94} 3. Ca _{4.95} (PO ₄) ₃ (Cl _{0.05} F _{0.12} (OH) _{0.72}) _{0.89} 4. Ca _{4.90} (PO ₄) ₃ (Cl _{0.08} (OH) _{0.72}) _{0.80} 5. Ca _{4.96} (PO ₄) ₃ (Cl _{0.29} (OH) _{0.63}) _{0.92}					

Примечание. 1 – диорит-порфирит; 2–4 – монцонит-порфирит; 5 – кварцевый сиенит-порфир. OH – расчёт.

Note. 1 – porphyritic diorite; 2–4 – porphyritic monzonite; 5 – porphyritic quartz syenite. OH – is calculated.

Из минералов, содержащих редкоземельные элементы, наиболее распространён эпидот (РЗЭ-эпидот), который встречается во всех породах Балбукского комплекса. Этот минерал образует таблитчатые и призматические кристаллы бурова-

то-чёрного цвета с жирным блеском. Обычны индивиды микронных размеров, изредка достигают 0.5 см. Анизотропный, двупреломление до 0.035; плеохроирует от светло-коричневого по Np до тёмно-коричневого по Ng.

Таблица 5

**Химический состав монацита (1–2) и рабдофана (3–5) из пород
Балбукского комплекса (мас. %)**

Table 5

**Chemical composition of monazite-(Ce) (1–2) and rhabdophane-(Ce) (3–5) from rocks
of the Balbuk complex (wt. %)**

№ ан.	1	2	3	4	5
SiO ₂	2.81	4.25	1.91	1.75	1.56
FeO	—	—	—	0.76	0.80
CaO	1.16	0.91	7.92	8.01	8.13
SrO	2.85	1.05	—	—	—
La ₂ O ₃	15.71	16.70	12.09	12.61	12.05
Ce ₂ O ₃	32.81	34.26	26.30	25.28	25.02
Pr ₂ O ₃	4.19	3.70	4.76	4.46	4.66
Nd ₂ O ₃	7.41	8.17	8.55	8.10	7.58
Sm ₂ O ₃	—	—	0.42	0.71	0.43
ThO ₂	3.71	1.81	4.55	3.85	4.22
UO ₂	—	—	1.85	1.89	2.18
P ₂ O ₅	26.84	27.09	26.26	26.22	25.83
SO ₃	2.39	1.53	—	—	—
Сумма	99.88	99.47	94.61	93.64	92.46
Расчётные формулы (1–2 – на 1 катион, 3–5 – на 2 катиона)					
1. (Ce _{0.45} La _{0.22} Nd _{0.10} Sr _{0.07} Pr _{0.06} Ca _{0.05} Th _{0.03}) _{0.98} (P _{0.85} Si _{0.11} S _{0.07}) _{1.03} O _{3.97} 2. (Ce _{0.47} La _{0.23} Nd _{0.11} Pr _{0.05} Ca _{0.04} Sr _{0.03} Th _{0.02}) _{0.94} (P _{0.86} Si _{0.16} S _{0.04}) _{1.06} O _{3.98} 3. (Ce _{0.37} Ca _{0.34} La _{0.17} Nd _{0.12} Pr _{0.07} Sm _{0.01}) _{1.07} [(P _{0.86} Si _{0.07}) _{0.93} O _{3.73}] · 1.52H ₂ O 4. (Ce _{0.36} Ca _{0.33} La _{0.18} Nd _{0.12} Pr _{0.06} Fe _{0.02} Sm _{0.01}) _{1.08} [(P _{0.86} Si _{0.07}) _{0.92} O _{3.72}] · 1.52H ₂ O 5. (Ce _{0.36} Ca _{0.34} La _{0.17} Nd _{0.11} Pr _{0.06} Fe _{0.03} Sm _{0.01}) _{1.08} [(P _{0.86} Si _{0.06}) _{0.92} O _{3.72}] · 1.83H ₂ O					

Примечание. 1, 2 – плагиогранит; 3–5 – родингитизированный монзонит-порфирит.

Note. 1, 2 – plagiogranite; 3–5 – rodingitized porphyritic monzonite.

Содержание оксидов РЗЭ в эпидоте 0.01–18.5 мас. %. РЗЭ представлены Ce, La, Nd, Pr (табл. 6). Наибольшее количество приходится на церий, но иногда преобладает лантан. При содержании в эпидоте оксидов РЗЭ больше 15.6 мас. % минерал можно отнести к алланиту-(Ce), так как при пересчёте на формулу ABC₃T₃O₁₁(OH,F)₂ сумма ф. к. редкоземельных элементов в позиции «В» больше ф. к. кальция (Armbruster et al., 2006). В эпидоте обычно присутствует незначительное количество тория и урана и, реже, примеси иттрия и стронция.

Породы комплекса в той или иной степени изменены в результате кальциевого метасоматического замещения. В изменённых породах преобладает клиноцоизит. Количество этого минерала увеличивается по мере возрастания интенсивности метасоматических изменений, вплоть до образо-

вания практически мономинеральных пород. Темноцветные минералы замещаются актинолитом, ферроактинолитом (см. табл. 1, ан. 8–9) и хлоритами. Постоянно отмечаются эпидот, пренит, мусковит, гранаты гроссуляр-андрадитового ряда, редко – пироксены диопсид-геденбергитового ряда, пумпеллит, везувиан, фенгит, барит.

Клиноцоизит входит в состав псевдоморфоз по породообразующим минералам и замещает основную массу породы в виде агрегата брусковидных зёрен желтовато-зелёного цвета. В проходящем свете он бесцветный, с аномальными цветами интерференции в скрещенных николях. Практически стерилен по отношению к РЗЭ. В составе клиноцоизита постоянная примесь Fe, Mg, реже Ti (табл. 7, ан. 1–7).

Таблица 6

**Химический состав РЗЭ-эпидотов (1–8) и алланита-(Ce) (9)
из пород Балбукского комплекса (мас. %)**

Table 6

**Chemical composition of REE-bearing epidote (1–8) and allanite-(Ce) (9)
from rocks of the Balbuk complex (wt. %)**

№ ан.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO ₂	34.43	36.79	35.11	37.25	37.05	34.32	34.29	36.28	32.51
TiO ₂	—	—	—	—	—	0.90	—	—	—
Al ₂ O ₃	20.48	23.73	22.43	24.79	24.65	19.64	22.98	24.1	21.71
FeO	13.09	10.87	10.56	10.52	10.62	12.18	9.86	9.62	9.73
MnO	0.31	0.34	0.29	0.43	0.35	0.53	0.29	0.25	2.68
MgO	0.31	0.48	0.97	0.65	0.64	0.56	0.65	0.66	0.09
CaO	16.93	19.23	16.64	20.4	20.77	16.73	19.56	18.03	11.82
Y ₂ O ₃	1.50	—	—	—	—	—	—	—	—
La ₂ O ₃	2.01	1.25	2.85	0.80	0.81	3.02	1.40	1.78	3.26
Ce ₂ O ₃	5.71	3.19	5.77	1.60	2.27	6.56	3.17	3.50	9.07
Pr ₂ O ₃	0.43	—	—	—	—	—	—	—	1.89
Nd ₂ O ₃	2.17	1.12	1.59	0.70	0.65	1.72	0.82	1.00	4.09
ThO ₂	—	0.47	0.51	0.12	0.28	0.62	—	—	1.13
Сумма	97.37	97.47	96.72	97.26	98.09	96.78	93.02	95.22	97.98
Расчётные формулы (на 8 катионов)									
1. (Ca _{1.56} Ce _{0.19} Nd _{0.07} Y _{0.07} La _{0.06} Mn _{0.02} Pr _{0.01}) _{1.98} (Fe ³⁺ _{0.60} Fe ²⁺ _{0.34} Al _{0.04} Mg _{0.04}) _{1.02} Al _{2.00} (Si _{2.96} Al _{0.04}) _{3.00} O _{12.00} (OH) _{1.00} 2. (Ca _{1.69} Ce _{0.10} Mg _{0.06} La _{0.04} Nd _{0.03} Mn _{0.02} Th _{0.01}) _{1.95} (Fe ³⁺ _{0.49} Fe ²⁺ _{0.25} Al _{0.31}) _{1.05} (Al _{1.98} Si _{0.02}) _{2.00} Si _{3.00} O _{12.00} (OH) _{1.00} 3. (Ca _{1.52} Ce _{0.18} Mg _{0.12} La _{0.09} Nd _{0.05} Mn _{0.02} Th _{0.01}) _{1.99} (Fe ³⁺ _{0.42} Fe ²⁺ _{0.34} Al _{0.25}) _{1.01} (Al _{1.98} Si _{0.02}) _{2.00} Si _{3.00} O _{12.00} (OH) _{1.00} 4. (Ca _{1.76} Mg _{0.08} Ce _{0.05} Mn _{0.03} La _{0.02} Nd _{0.02}) _{1.96} (Fe ³⁺ _{0.58} Al _{0.33} Fe ²⁺ _{0.13}) _{1.04} Al _{2.00} (Si _{2.99} Al _{0.01}) _{3.00} O _{12.00} (OH) _{1.00} 5. (Ca _{1.78} Mg _{0.08} Ce _{0.07} Nd _{0.02} La _{0.02} Mn _{0.02} Th _{0.01}) _{2.00} (Fe ³⁺ _{0.62} Al _{0.29} Fe ²⁺ _{0.09}) _{1.00} Al _{2.00} (Si _{2.97} Al _{0.03}) _{3.00} O _{12.00} (OH) _{1.00} 6. (Ca _{1.56} Ce _{0.21} La _{0.10} Nd _{0.05} Mn _{0.04} Mg _{0.02} Th _{0.02}) _{2.00} (Fe ³⁺ _{0.50} Fe ²⁺ _{0.38} Mg _{0.05} Ti _{0.05} Al _{0.02}) _{1.00} Al _{2.00} (Si _{2.99} Al _{0.01}) _{3.00} O _{12.00} (OH) _{1.00} 7. (Ca _{1.79} Ce _{0.11} La _{0.04} Nd _{0.02} Mn _{0.02}) _{1.98} (Fe ³⁺ _{0.67} Al _{0.24} Mg _{0.08} Fe ²⁺ _{0.03}) _{1.02} Al _{2.00} (Si _{2.99} Al _{0.01}) _{3.00} O _{12.00} (OH) _{1.00} 8. (Ca _{1.62} Ce _{0.11} Mg _{0.08} La _{0.05} Nd _{0.03} Mn _{0.02}) _{1.91} (Fe ²⁺ _{0.32} Al _{0.42} Fe ³⁺ _{0.35}) _{1.09} (Al _{1.96} Si _{0.04}) _{2.00} Si _{3.00} O _{12.00} (OH) _{1.00} 9. Ca _{1.00} (Ce _{0.30} Mn _{0.21} Ca _{0.15} Nd _{0.13} La _{0.11} Pr _{0.06} Th _{0.02} Mg _{0.01}) _{0.99} (Fe ²⁺ _{0.60} Al _{0.27} Fe ³⁺ _{0.14}) _{1.01} Al _{2.00} (Si _{2.95} Al _{0.05}) _{3.00} O _{12.00} (OH) _{1.00}									

Примечание. 1 – кварцевый сиенит-порфир; 2–9 – монзонит-порфирит.

Note. 1 – quartz porphyritic syenite; 2–9 – porphyritic monzonite.

В индивидах эпидота, находящегося в клиноцоизитовом агрегате, содержание РЗЭ возрастает в 2 раза по сравнению с эпидотом из слабо изменённых пород.

Особенности онтогении РЗЭ-эпидотов

Особенности онтогении РЗЭ-эпидотов в породах с разной степенью метасоматического преобразования рассмотрим на конкретных примерах.

РЗЭ-эпидот встречен в относительно слабо изменённом монцодиорит-порфирите, имеющем состав, мас. %: SiO₂ 58.48; TiO₂ 0.32; Al₂O₃ 18.12;

Fe₂O₃ 1.21; FeO 4.77; MnO 0.11; MgO 2.7; CaO 3.82; Na₂O 5.51; K₂O 2.79; H₂O 0.14; п.п.п. 1.54; P₂O₅ 0.35; сумма 99.86. Минеральный состав породы (% объёма): амфибол 30, микроклин 11, альбит 48, биотит и мусковит до 7, эпидот 0.5, апатит 0.8, кварц. Крупные порфировые вкрапленники представлены индивидами ферричермакита до 0.8 см и псевдогексагональными пластинками хлоритизированного биотита. Плагноклаз сосюритизирован. Акцессорные минералы – циркон, апатит, кварц, титанит. Вторичные минералы – клиноцоизит, хлорит, эпидот, пренит, альбит, мусковит. В основной массе монцодиорит-порфирита хлорит магнезиальный

Таблица 7

Химический состав клиноцоизита (1–7) и эпидота (8–10) из пород Балбукского комплекса (мас. %)

Table 7

Chemical composition of clinozoisite (1–7) and epidote from (8–10) rocks of the Balbuk complex (wt. %)

№ ан.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	40.62	38.76	39.09	40.24	39.2	40.48	40.05	38.64	38.97	39.03
TiO ₂	—	—	0.06	—	0.40	0.25	0.08	—	—	—
Al ₂ O ₃	27.82	27.27	27.50	27.64	27.17	27.54	27.44	25.36	24.68	22.58
FeO	1.52	5.95	4.97	4.00	7.47	3.41	6.95	9.51	11.24	13.89
MnO	0.13	—	—	0.12	—	0.06	—	—	0.15	0.09
MgO	5.44	1.70	2.27	2.71	0.27	3.31	0.19	0.51	0.29	0.36
CaO	23.24	24.01	24.08	23.14	23.65	23.56	22.52	22.4	23.66	22.91
SrO	—	—	—	—	—	—	0.94	2.57	—	—
Сумма	98.77	97.69	97.97	97.85	98.16	98.61	98.17	98.99	98.99	98.86
Расчётные формулы (на 8 катионов)										
1. (Ca _{1.85} Mg _{0.14} Mn _{0.01}) _{2.00} (Mg _{0.46} Al _{0.45} Fe ³⁺ _{0.09}) _{1.01} (Al _{1.99} Si _{0.01}) _{2.00} Si _{3.00} O _{12.00} (OH) _{0.56} 2. Ca _{1.98} (Al _{0.45} Fe ³⁺ _{0.37} Mg _{0.19}) _{1.02} Al _{2.00} (Si _{2.98} Al _{0.02}) _{3.00} O _{12.00} (OH) _{0.81} 3. Ca _{1.97} (Al _{0.46} Fe ³⁺ _{0.32} Mg _{0.25}) _{1.03} Al _{2.00} (Si _{2.98} Al _{0.02}) _{3.00} O _{12.00} (OH) _{0.76} 4. (Ca _{1.89} Mg _{0.10} Mn _{0.01}) _{2.00} (Al _{0.54} Fe ³⁺ _{0.25} Mg _{0.21}) _{1.00} (Al _{1.94} Si _{0.06}) _{2.00} Si _{3.00} O _{12.00} (OH) _{0.86} 5. (Ca _{1.96} Mg _{0.03}) _{1.99} (Al _{0.51} Fe ³⁺ _{0.42} Fe ²⁺ _{0.06} Ti _{0.02}) _{1.01} (Al _{1.97} Si _{0.03}) _{2.00} Si _{3.00} O _{12.00} (OH) _{1.00} 6. (Ca _{1.90} Mg _{0.10}) _{2.01} (Al _{0.49} Mg _{0.28} Fe ³⁺ _{0.21} Ti _{0.01}) _{0.99} (Al _{1.95} Si _{0.05}) _{2.00} Si _{3.00} O _{12.00} (OH) _{0.79} 7. (Ca _{1.88} Sr _{0.04} Mg _{0.02}) _{1.93} (Al _{0.61} Fe ³⁺ _{0.28} Fe ²⁺ _{0.17}) _{1.06} (Al _{1.90} Si _{0.10}) _{2.00} Si _{3.00} O _{12.00} (OH) _{1.00} 8. (Ca _{1.87} Sr _{0.12}) _{1.99} (Fe ³⁺ _{0.62} Al _{0.33} Mg _{0.06}) _{1.01} (Al _{1.99} Si _{0.01}) _{2.00} Si _{3.00} O _{12.00} (OH) _{0.96} 9. (Ca _{1.96} Mg _{0.04}) _{2.00} (Fe ³⁺ _{0.72} Al _{0.26} Fe ²⁺ _{0.01} Mn _{0.01}) _{1.00} (Al _{1.98} Si _{0.02}) _{2.00} Si _{3.00} O _{12.00} (OH) _{1.00} 10. (Ca _{1.92} Mg _{0.04} Mn _{0.01}) _{1.97} (Fe ³⁺ _{0.82} Al _{0.13} Fe ²⁺ _{0.08}) _{1.03} (Al _{1.95} Si _{0.05}) _{2.00} Si _{3.00} O _{12.00} (OH) _{0.82}										

Примечание. 1–6 – монзонит-порфирит; 7, 8 – рордингитизированный монзонит-порфирит; 9, 10 – монзонит-порфирит.

Note. 1–6 – porphyritic monzonite; 7, 8 – rodingitized porphyritic monzonite; 9, 10 – porphyritic monzonite.

(клинохлор), а в псевдоморфозах по амфиболам – железосодержащий (рипидолит).

Для РЗЭ-эпидота характерна тонкая ритмичная зональность (см. табл. 6, ан. 7, 8; рис. 1а, 2а). В зонах с меньшим содержанием РЗЭ проявляется густая сеть трещинок, расположенных параллельно спайности; в кристалле есть включения калиевого полевого шпата и альбита.

На рисунке 1б представлен поперечный разрез призматического футлярообразного кристалла РЗЭ-эпидота из этой же породы; видно, что кристалл был расколот. Химический состав зон эпидота изменяется незначительно. Трещина в РЗЭ-эпидоте заполнена алланитом-(Ce) (см. табл. 6, ан. 9). Из графика на рисунке 2б наглядно видно резко повышенное содержание РЗЭ в прожилке по отношению к содержанию в матричном кристалле (см. рис. 2б, анализ в точке б).

РЗЭ-эпидот отмечен также в метасоматически изменённом монзонит-порфирите. Эта порода светло-зелёного цвета с реликтовой порфировидной структурой и бластогрануломорфной основной массой состоит из брусковидных зёрен клиноцоизита 45 об. %, пелитизированного калиевого полевого шпата до 30 %, кристаллов и агрегатов ферроактинолита и актинолита 15 %, заместивших ферричермакит, а также хлорита 9.5 %. В породе нередки прожилки эпидота. Акцессорные минералы: апатит, циркон, титанит, РЗЭ-эпидот, хлорит. Химический состав породы, мас. %: SiO₂ 47.5; TiO₂ 0.32; Al₂O₃ 18.33; Fe₂O₃ 3.75; FeO 4.04; MnO 0.17; MgO 3.28; CaO 14.7; Na₂O 0.2; K₂O 4.43; H₂O 0.12; п.п.п. 2.68; P₂O₅ 0.33; сумма 99.87.

В кристалле РЗЭ-эпидота из этой породы находится включение микроклина (рис. 3). С микроклином контактирует таблитчатый индивид минерала

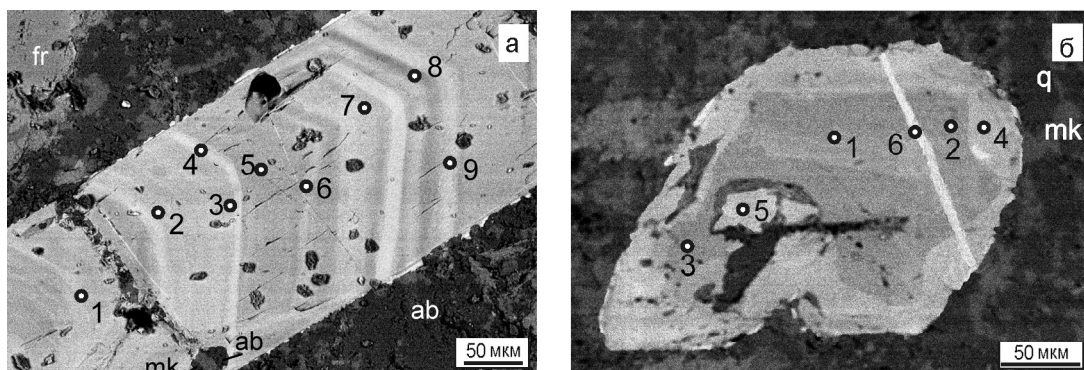


Рис. 1. Зональные кристаллы РЗЭ-эпидота из монцонит-порфирита.

а – продольный срез; б – поперечный срез. mk – калиевый полевой шпат; ab – альбит; fr – ферричермакит; q – кварц. BSE-изображение с точками анализа составов минералов.

Fig. 1. Zonal crystals of REE-bearing epidote from porphyritic monzonite.

а – longitudinal section; б – transverse section. mk – K-feldspar; ab – albite; f – ferritschermakite; q – quartz. BSE-image with points of analysis.

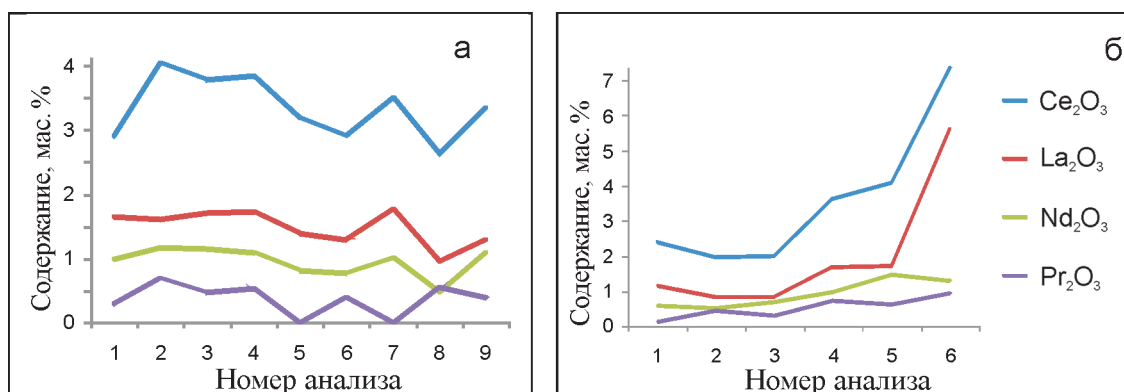


Рис. 2. Изменение концентрации оксидов редких земель по зонам роста в эпидоте (мас. %).

Зерна, изображённые на рис. 1а (а) и 1б (б). Номера анализов соответствуют таковым на рис. 1.

Fig. 2. Variations in REE contents in growth zones of epidote (wt. %).

Grains are shown in Fig. 1а (a) and 1б (b). The numbers of analyses correspond those from Fig. 1.

из группы эпидота, состав которого от основания к вершине изменяется от клиноцоизитового до эпидотового (см. табл. 7, ан. 7–8). В этом же направлении увеличивается содержание примеси стронция.

Матричный кристалл РЗЭ-эпидота сформировался позднее включений микроклина и клиноцоизит-эпидота, так как ростовые зоны РЗЭ-эпидота облекают включение. В нарастающих слоях позднего эпидота при встрече с препятствием появились дополнительные сектора, а на продолжении включения эпидота в облекающем кристалле сформировался дополнительный субиндивид (см. рис. 3б).

Сумма оксидов редкоземельных элементов в матричном кристалле достигает 11 мас. %. В составе редких земель преобладает Ce. Относительно равномерная ритмичность содержаний редких земель прерывается аномальными зонами с преобла-

данием лантана над церием (рис. 4). Резкое уменьшение содержаний РЗЭ характерно для интенсивно гидратированных слоёв из краевых зон кристалла (точки 13, 17 на графике рис. 4). Химические анализы таких зон отклоняются от стехиометрических и обычно характеризуются повышенными содержаниями Si.

По внешним зонам РЗЭ-эпидота развивается вторичный редкоземельный минерал – рабдофан-(Ce) – $\text{CePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Выделения рабдофана-(Ce) таблитчатые и пятнистые (рис. 5). Отложения этого минерала также наблюдаются в трещинках в эпидоте и во вмещающей породе. Треть высококоординационной позиции в структуре рабдофана-(Ce) занимает кальций (см. табл. 5, ан. 3–5), отмечаются повышенные содержания радиоактивных элементов U и Th. Кроме Ce, La, Nd и Pr, отмечается заметное количество Sm и постоянная примесь Fe.

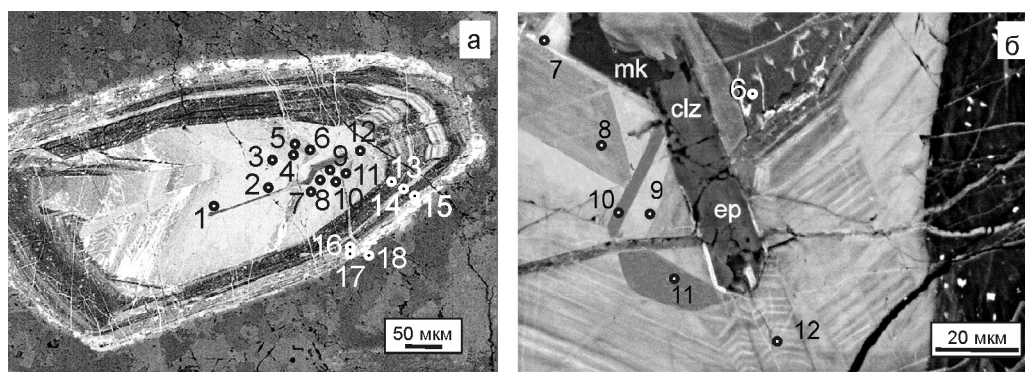


Рис. 3. Зональный кристалл РЗЭ-эпидота в клиноцоизитовой породе.

а – поперечное сечение; б – включение микроклина и клиноцоизит-эпидота (деталь рис. 3а). mk – микроклин; clz – клиноцоизит; ep – эпидот. BSE-изображение с точками анализа состава минералов.

Fig 3. Zonal crystal of REE-bearing epidote in clinozoisite rock.

а – transverse section; б – inclusions of microcline and clinozoisite-epidote (detail of Fig. 3a). mk – microcline; clz – clinoczoisite; ep – epidote. BSE-image with points of analysis.

Обсуждение результатов и выводы

Исходным материалом для дайкового пояса на рассматриваемой площади послужили продукты субщелочного магматизма, известные в составе эффузивных толщ баймак-бурибаевской свиты нижнего девона, формирование которой связано с заложением зоны субдукции и островной дуги (Пучков, 2002). Для зон субдукции и островных дуг характерен субщелочной магматизм (Кононова, 1984). Становление эффузивных толщ сопровождалось формированием комагматичных мало-глубинных субвулканических тел, пересекающих метакристаллы Узункырского комплекса и базальты ордовикской поляковской свиты. В коллизионную стадию (карбон–пермь) переплавленный субщелочной субстрат послужил материалом для даек Балбукского комплекса.

В результате геодинамических движений и тектонического перемешивания в переработку дополнительно вовлекался материал известняков тургоякской толщи (аналогов ильтебановской свиты нижнего девона). Это предопределило повышенное содержание Са в породах и широкое развитие продуктов кальциевого метасоматоза.

При этих процессах происходила экстракция лёгких редкоземельных элементов и кристаллизация редкоземельных минералов. По онтогенетическим наблюдениям устанавливается, что кристаллизация РЗЭ-эпидотов проходила в последние стадии формирования субщелочных-щелочных пород и в начальные стадии скарноидного процесса.

Метасоматическое преобразование происходило по типу замещения с переотложением и, в

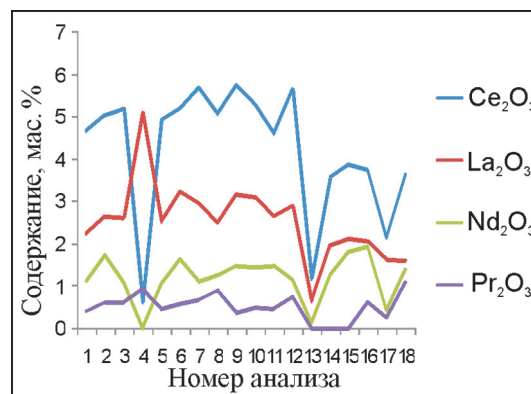


Рис. 4. Изменение концентрации оксидов редких земель по зонам роста в индивиде эпидота рис. 3 (мас. %). Номера анализов соответствуют рис. 3.

Fig. 4. Variation in REE contents in growth zones of epidote from Fig. 3 (wt. %). The numbers of analyses correspond those in Fig. 3.

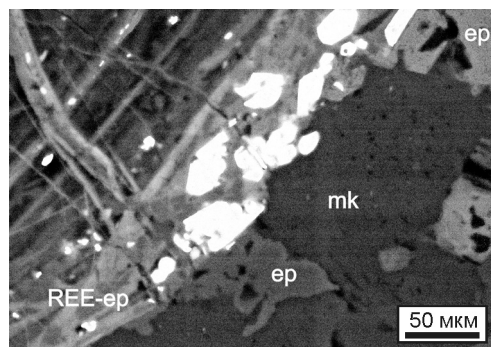


Рис. 5. Выделение рабдофана (белое) в краевой зоне РЗЭ-эпидота.

mk – микроклин; ep – эпидот; REE-ep – редкоземельный эпидот. BSE-изображение.

Fig 5. Rhabdophane grains (white) in the marginal zone of REE-bearing epidote.

mk – microcline; ep – epidote; REE-ep – REE-bearing epidote. BSE-image.

меньшей степени, по типу порово-диффузного с образованием псевдоморфоз. Для эпидотов при этом выдерживалась классическая схема изоморфизма $\text{Ca}^{2+} + \text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$. В метасоматически изменённых породах РЗЭ-эпидот разлагался с образованием редкоземельного минерала – рабдофана-(Ce).

Широкое распространение минералов, содержащих РЗЭ, позволяет рассматривать породы Балбукского комплекса в качестве первичного коллектора РЗЭ и источника этих элементов для вторичных коллекторов – амфиболовых и хлоритовых пород, а также для кор выветривания.

Литература

- Архиреев И.Е., Макагонов Е.П., Беляцкий Б.В., Масленников В.В. О возрасте нефритовых даек Узункырского пояса (Южный Урал): локальный U-Pb изотопный анализ циркона и Sr-Nd изотопные данные породообразующих минералов // Докл. РАН. 2012. № 1. С. 90–95.
- Знаменский С.Е., Мичурин С.В., Велицкая Т.А., Знаменская Н.М. Структурные условия формирования и возможные источники рудного вещества Ганеевского месторождения золота (Южный Урал) // Литосфера. 2014а. № 6. С. 118–131.
- Знаменский С.Е., Холоднов В.В., Даниленко С.А. Rb-Sr данные по оклорудным метасоматитам месторождения золота Малый Каран (Южный Урал) // Геологический сборник № 11. Информационные материалы. ИГ УНЦ РАН. Уфа: ДизайнПресс, 2014б. С. 202–205.
- Золотов К.К., Левин В.Я., Мормиль С.И., Шардакова Г.Ю. Минералогия и месторождения редких металлов, молибдена, вольфрама Урала. Екатеринбург: министерство природных ресурсов РФ, ГУПР по Свердловской обл., ИГиГ УрО РАН, ОАО УГСЕ, 2004. 336 с.
- Кононова В.А. Щелочные породы океанических островов и островных дуг // Магматические породы. Т. 2. М.: Наука, 1984. С. 232–241.
- Левин В.Я., Сергеев Н.С., Телегин П.В. Силачский лестиварит-карбонатит-хлоритовый комплекс // Горный журнал. Уральское горное обозрение. Известия вузов. 1995. № 10–12. С. 82–85.
- Макагонов Е.П., Архиреев И.Е., Беляцкий Б.В. Дайки субщелочных пород в гипербазитах северной части Узункырского пояса (Южный Урал) // Литосфера. 2013. № 4. С. 73–87.
- Пучков В.Н. Палеогеодинамика Южного и Среднего Урала. Уфа: Даурия, 2002. 146 с.
- Салихов Д.Н. Магматизм и оруденение позднего палеозоя Магнитогорского мегаинклинория. Уфа: БФАН СССР, 1985. 96 с.
- Armbruster, T., Bonazzi, P., Akasaka, M., Bermanec, V., Chopin, C., Gieré R., Heuss-Assbichler, S., Liebscher, A., Menchetti, S., Pan, Y., Passero M. Recommended nomenclature of epidote-group minerals // Eur. J. Mineral. 2006. Vol. 18. P. 551–567.
- Hawthorne F.C., Oberti R., Harlow G.E., Maresch W.V., Martin R.F., Sehmacher J.C., Welch M.D. IMA Report. Nomenclature of the amphibole supergroup // Amer. Mineral. 2012. Vol. 97. P. 2031–2048.

Поступила в редакцию 28 мая 2016 г.