

© Д. чл. И. А. ИЗБРОДИН, д. чл. Г. С. РИПП, Е. В. ХОДЫРЕВА

**РЕДКОЗЕМЕЛЬНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ  
КВАРЦ-КИАНИТОВЫХ СЛАНЦЕВ ИЧЕТУЙСКОГО  
И ЛЕВО-ЧЕМУРТАЕВСКОГО ПРОЯВЛЕНИЙ  
(ЗАПАДНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)**

*Геологический институт СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, ба;  
e-mail: ripp@gin.bsnet.ru*

В кварц-мусковит-кианитовых сланцах Ичетуйского и Лево-Чемуртаевского проявления присутствуют алюмосульфат-фосфатные минералы с высокими содержаниями РЗЭ. Исследованиями установлено существование промежуточных составов между флоренситом, сванбергитом и натроалунином, а также других членов группы крадаллита и бедантита. Электронно-микроскопическое изучение этих минералов выявило широко проявленный катионный (между REE<sup>3+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup> и Na<sup>+</sup>) и анионный (между PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) обмены. Среди исследованных минералов пристальное внимание заслуживают стронцийсодержащий натроалунит и сванбергит с аномально высоким содержанием РЗЭ.

*Ключевые слова:* кианитовые сланцы, флоренсит, сванбергит, натроалунит, РЗЭ.

*I. A. IZBRODIN, G. S. RIPP, E. V. KHODYREVA. RARE-EARTH MINERALIZATION OF  
QUARTZ-KYANITE SCHISTS OF THE ICHETUYSKOYE AND LEVO-CHEMURTAEVSKOYE  
OCCURRENCES (WEST TRANSBAIKALIA)*

Alumosulfate-phosphate minerals enriched in REE have been detected in kyanite schists of Ichetuyskoye and Levo-Chemurtaevskoye occurrences (West Transbaikalia). Their study has shown the wide scope of mineral compositions intermediate between florencite — svanbergite and natroalunite, and other members of the crandallite and beudantite group. Electron-microprobe studying of minerals shows wide exchange between cations (REE<sup>3+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup> and Na<sup>+</sup>) and between anions (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). Among studied minerals, most of attention should be attracted to the Sr-bearing natroalunite and svanbergite with their anomalously high REE contents.

*Key words:* kyanite schists, florencite, svanbergite, natroalunite, REE contents.

В Юго-Западном Забайкалье среди двух десятков проявлений высокоглиноземистых пород (силлиманитовые, кианитовые и андалузитовые сланцы) с минералогической точки зрения интересными являются Ичетуйское и Лево-Чемуртаевское кианитовые проявления. Кроме распространенных минералов, таких как лазулит, вудхаузит, сванбергит и натроалунит, в них присутствуют минералы, содержащие в своем составе значительные количества РЗЭ (табл. 1). Минералы подобного состава встречаются редко. Обычно они имеют состав, переменный между флоренситом и гойяцитом, флоренситом и сванбергитом (Капустин, 1971; Кравченко и др., 1994; Mordberg et al., 2000), реже между флоренситом и вудхаузитом (Силаев и др., 2001; Dill, 2001).

Повышенное содержание РЗЭ в сванбергите или гойяците исследователями объясняется присутствием флоренситового минала, а Sr<sup>2+</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> во флоренсите — гойяцитового и сванбергитового миналов соответственно. Минералы с промежуточными составами ряда натроалунит—сванбергит—флоренсит, вероятно, должны быть объединены в единую группу.

**МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ**

Состав и микроструктурные особенности минералов изучались на сканирующем электронном микроскопе LEO-1430VP (LEO Electron Microscopy Ltd.) с энергодисперсионным анализатором INCAEnergy 300 (Oxford Instruments Analytical Ltd.) и

## Химический состав монацита, флоренсита и других

## Chemical composition of monacite, florencite and

Минерал	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	SrO	BaO
						Ичетуйское
Монацит (20)	—	—	—	0.45—1.83 0.8	0—1.02 0.29	—
Флоренсит-1 (95)	26.23—32.31 29.5	—	—	0—1.39 0.34	0—2.95 0.62	0—3.95 1.03
Флоренсит-2 (10)	31.24—33.35 32.58	0.56—1.8 1.00	—	0—2.79 1.14	0—0.94 0.28	—
Сванбергит-1 (36)	29.51—35.54 32.57	0.32—2.45 1.59	0—0.35 0.08	0.55—4.31 0.95	7.40—16.95 11.89	0—0.94 0.05
Сванбергит-2 (13)	27.37—36.23 32.03	—	—	0.43—2.32 1.09	12.44—19.77 15.58	0—0.65 0.05
Sr-обогащенный натроалуниг (43)	32.27—37.21 34.45	1.85—5.61 3.09	0—0.76 0.29	0—8.17 1.08	1.03—12.27 8.75	0—1.15 0.06
						Лєво-Чемуртаевское
REE-обогащенный сванбергит (30)	24.28—33.86 28.08	0—0.73 0.43	0—0.92 0.45	0.63—1.92 1.25	4.35—15.73 9.18	0—1.82 1.39
						Коэффициенты в формулах
Монацит	—	—	—	0.13	0.03	—
Флоренсит-1	2.85	—	—	0.03	0.03	0.03
Флоренсит-2	2.93	0.15	—	0.09	0.01	—
Сванбергит-1	2.73	0.22	0.01	0.07	0.49	—
Сванбергит-2	2.57	—	—	0.08	0.61	—
Sr-обогащенный натроалуниг	2.77	0.41	0.03	0.08	0.35	—
REE-обогащенный сванбергит	2.93	0.07	0.05	0.12	0.48	0.05

Примечание. В скобках дано количество анализов, в числителе — минимальные и максимальные содержания, в знаменателе — фактические содержания. Формула рассчитывалась на основе атомных количеств P + S = 2.

модернизированном микроанализаторе MAP-3. Анализ проводился при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе зонда 40 нА, времени измерения 20 с и диаметре зонда 2—3 мкм.

## КРАТКАЯ ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА УЧАСТКОВ

Ичетуйское (50°034'45.1" N, 105°027'14.4" E) и Лєво-Чемуртаевское (50°030'24.8" N, 105°024'47.9" E) проявления расположены в бассейне реки Джиды (рис. 1) в провесах кровли среди джидинского интрузивного комплекса.

**Ичетуйское проявление** расположено в пределах останца биотит-полевошпатовых, кварц-мусковит-полевошпатовых, кварц-мусковитовых и гранат-слюдистых сланцев, локализованного среди граносиенитов и гранитов Джидинского интрузивного комплекса среднего палеозоя (рис. 1, а). Оно представлено несколькими небольшими по размерам разобщенными линзообразными телами кианитовых и кварц-кианит-мусковитовых пород, деформированных и смятых в мелкие складки. Кварц-мусковит-кианитовые и мусковит-кианитовые сланцы состоят из переменного количества беспорядочно расположенных удлиненных порфирированных, часто дефор-

содержащих РЗЭ сульфатов и фосфатов (мас. %)

REE-bearing sulphate-phosphate minerals (wt %)

FeO <sub>(общ)</sub>	PbO	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>
проявление							
—	—	16.42—26.94 21.06	33.59—40.32 35.22	2.52—4.54 2.84	5.57—9.32 7.06	27.99—34.77 29.94	0—2.29 0.6
0—1.83 0.03	—	5.92—16.76 9.84	11.87—17.42 15.15	0—2.26 0.86	0—4.91 2.91	25.09—30.87 27.67	0—5.02 1.35
—	—	4.78—12.14 9.65	10.31—15.30 13.31	0—1.25 0.37	0.87—2.82 1.64	20.17—26.08 22.70	4.87—13.55 9.29
—	—	0—5.38 1.30	0.56—9.48 2.16	0—1.32 0.06	0—2.96 0.54	9.81—20.52 13.91	10.77—27.25 21.83
0—1.60 0.21	—	0—3.95 2.29	1.18—2.51 1.98	—	0—2.05 0.33	16.13—34.05 19.66	8.53—20.06 17.03
—	—	0—7.29 1.01	0.43—7.67 1.54	—	—	4.89—15.94 10.21	22.68—35.67 27.51
проявление							
0—3.11 1.35	0—8.98 2.68	1.25—4.7 3.28	2.03—7.74 5.63	0—0.85 0.04	0—2.22 1.19	15.90—23.10 18.98	4.15—15.48 9.03
по среднему составу минерала							
—	—	1.22	2.02	0.16	0.4	3.97	0.07
—	—	0.30	0.45	0.03	0.09	1.92	0.08
—	—	0.27	0.37	0.01	0.04	1.47	0.53
—	—	0.03	0.06	—	0.01	0.84	1.16
0.01	—	0.06	0.05	—	0.01	1.13	0.87
—	—	0.03	0.04	—	—	0.59	1.41
0.03	0.06	0.11	0.18	0.01	0.04	1.41	0.59

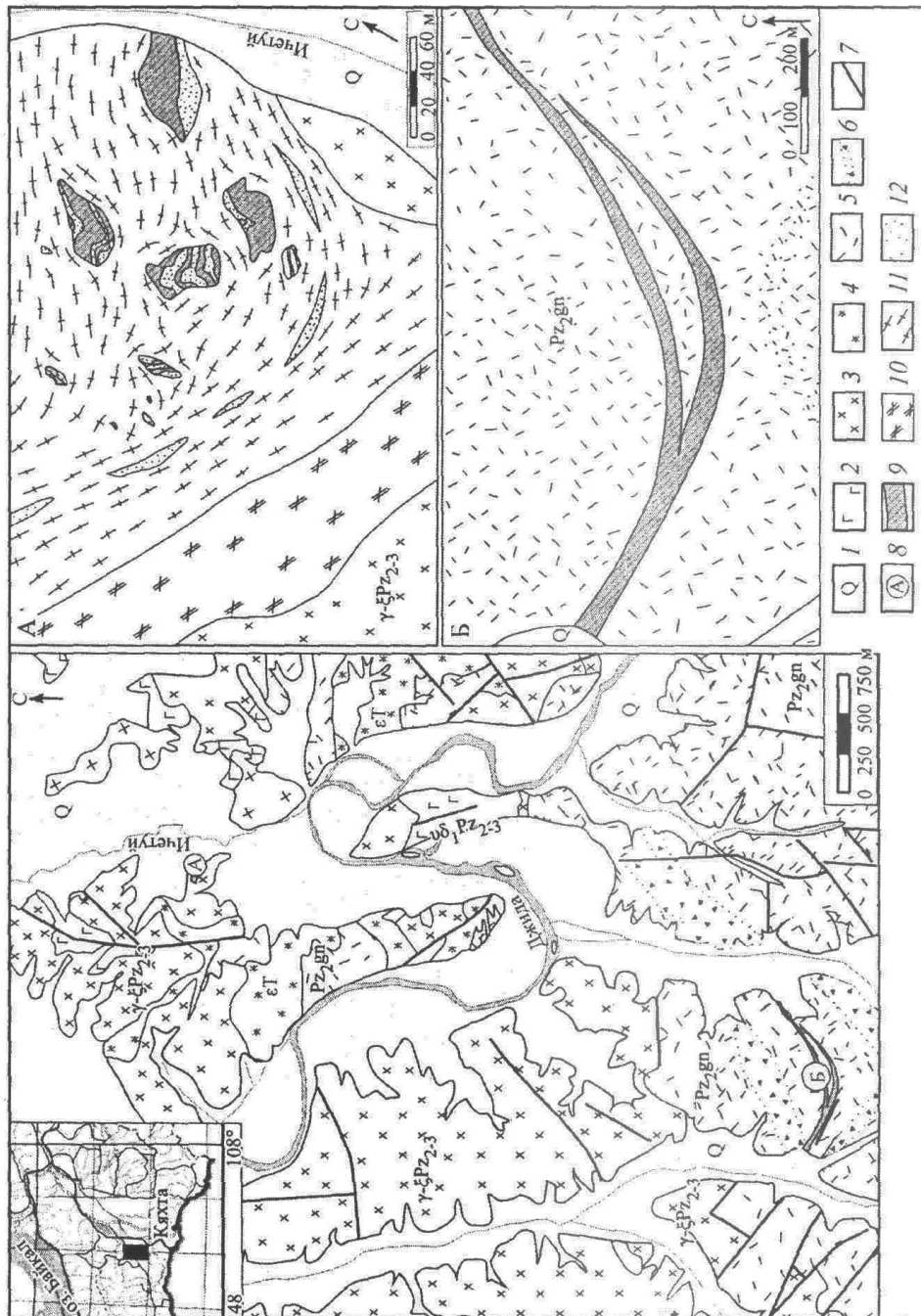
знаменателе — среднеарифметическое, прочерк — содержание элемента ниже предела обнаружения. Для сульфат-фос-

мированных зерен кианита (20—60 %), зерен кварца (40—60 %), мусковита (5—20 %), вкрапленности лазулита и рутила. Содержание легких лантаноидов в породах варьирует от 80 до 12 000 ppm. Вместе с тем содержание тяжелых РЗЭ остается примерно на одном и том же уровне. Характер распределения редкоземельных элементов (рис. 2) указывает на резкое преобладание группы легких РЗЭ над тяжелыми, в связи с чем тренды распределения нормированных к хондриту содержаний РЗЭ имеют резкий наклон. Отношения La/Yb и La/Lu имеют близкие значения и колеблются в интервале от 13 до 52, достигая максимума — 2150 в обогащенных флоренситом сланцах. Это связано с неравномерным распределением основных минералов-концентраторов РЗЭ — флоренсита и монацита относительно ксенотима. Изученные породы являются полиметаморфическими образованиями, в которых на минеральные ассоциации прогрессивного этапа наложены парагенезисы регрессивного метаморфизма. На прогрессивном этапе образовались кианит, мусковит, спессартин-альмандин, кварц, рутил, биотит, лазулит, троллеит и вардит. По данным геотермобарометрии температуры этой стадии нами оцениваются в 570—660 °С и давление — 7.5 кбар (Рипп, Канакин, 1998). В парагенезис регрессивной стадии входит более 30 минералов. Наиболее распространенными являются андалузит, диаспор, кварц, пирофиллит, несколько генераций мусковита, а также минералы классов фосфатов, сульфатов и промежуточных фосфатов-сульфатов (Рипп, Канакин, 1998; Izbrodin et al., 2011). Согласно показа-

Рис. 1. Геологическое строение площади проявлений высокоглиноземистых пород (по Ю. М. Холоду).

1 — рыхлые четвертичные отложения; 2—4 — Джидинский интрузивный комплекс: 2 — габбро-диориты; 3 — лейкократовые граниты, граносенилиты и гранит-порфиры; 4 — сиенит-порфиры; 5 — туфы риолитов, валунногалечные конгломераты, туфопесчанки (Гузанская свита); 6 — участки распространения осветленных, окварцованных пород; 7 — тектонические нарушения; 8 — проявления кванцитсодержащих пород: А) Ичетуйское, Б) Лео-Чемуртаевское; 9 — существенно кванцитовое, мусковит-кванцитовое, кварц-мусковит-кванцитовые сланцы; 10 — гранит-кванцитовые сланцы; 11 — биотит-мусковит-кварцевые сланцы; 12 — кварц-мусковитовые сланцы; 12 — кварциты.

Fig. 1. Geological sketch map of the area of Ichetuiskoye (A) and Levo-Chemurtaevskoye (B) occurrences of high-aluminiferous rocks, after Yu. M. Kholod.



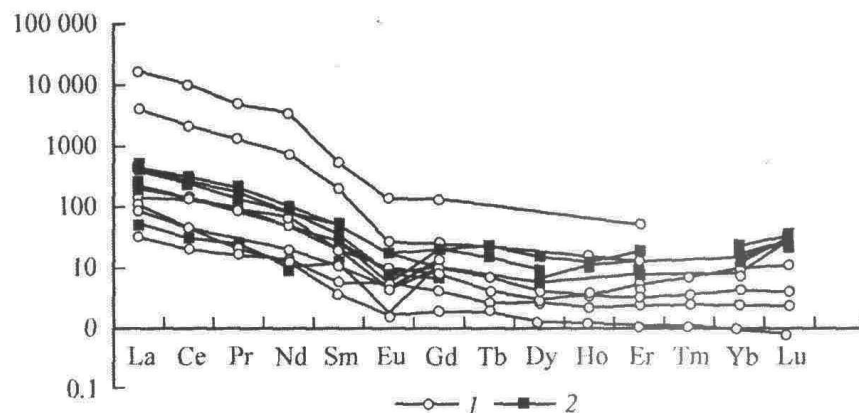


Рис. 2. Распределение редкоземельных элементов в кварц-кианит-мусковитовых сланцах Ичетуйского (1) и Лево-Чемуртаевского (2) проявлений. Содержания РЗЭ нормированы на содержания в хондрите.

Fig. 2. Distribution of REE (normalized to chondrite) in quartz-kyanite-muscovite schists of Ichetuyskoye (1) and Levo-Chemurtaevskoye (2) occurrences.

ниям минеральных термометров, верхняя температурная граница регрессивной стадии ограничена 550 °С, нижняя — 200 °С. Изучение изотопного состава кислорода в кварце, кианите, гематите, лазулите и рутиле показало обогащенность проанализированных минералов легким изотопом (интервал  $\delta^{18}\text{O}$  от  $-5.1$  до  $-14.4$  ‰, SMOW), что свидетельствует об участии метеорных вод в процессах формирования пород (Izbrodin et al., 2011).

**Лево-Чемуртаевское проявление** представляет собой два сближенных тела кварц-кианитовых пород, залегающих среди позднепалеозойских туфов. Мощность одного из них около 10 м, второго — 16 м. По простиранию они прослежены на 2 км. Главными минералами этих пород являются кианит (5—40 %), кварц и мусковит. Рутил, циркон, пирофиллит, топаз, лазулит, сванбергит, натроалунит, барит, ярозит и пирит относятся к второстепенным и аксессуарным минералам. Изотопный состав кислорода в кианите и кварце характеризуется отрицательными значениями  $\delta^{18}\text{O}$  ( $-8.1$  и  $-12.4$  ‰ соответственно). Общий уровень содержания РЗЭ в породах варьирует от 60 до 335 ppm. Отношения La/Yb и La/Lu, отражающие степень их дифференцированности, варьируют от 3 до 36, в результате чего линии содержания РЗЭ имеют схожую конфигурацию с аналогичными линиями для кианитовых сланцев Ичетуйского проявления (рис. 2). В целом для пород характерна слабо выраженная отрицательная европиевая аномалия.

Среди установленных минералов особого внимания заслуживают минералы-концентраторы редкоземельных элементов. Их химический состав свидетельствует о наличии промежуточных членов между минералами группы бедантита, флоренсита и алунита (Дэна и др., 1953) и образовании переходных гетеровалентных многокомпонентных соединений. На Ичетуйском проявлении наибольший интерес представляют монацит, флоренсит, сванбергит и натроалунит, а на Лево-Чемуртаевском — сванбергит. Данные об их составе приведены в табл. 1.

**Редкоземельная минерализация Ичетуйского проявления.** Редкоземельные элементы на Ичетуйском проявлении сосредоточены главным образом во флоренсците, монаците и ксенотиме. В меньшей степени они присутствуют в сванбергите и натроалуните.

Флоренсит представлен двумя разновидностями, отличающимися по химическому составу. Флоренсит-1 является главным носителем и концентратором редкоземельных элементов. Количество минерала на отдельных участках достигает 1—3 об. %. Он встречается в виде вкрапленности, гнезд и прожилков главным образом в андалузит-диаспоровых агрегатах. В трещинках и пустотах встречаются ромбоэдрические кристаллы (размером до 4 мм) со слабообразованной гранью пинакоида. Ми-

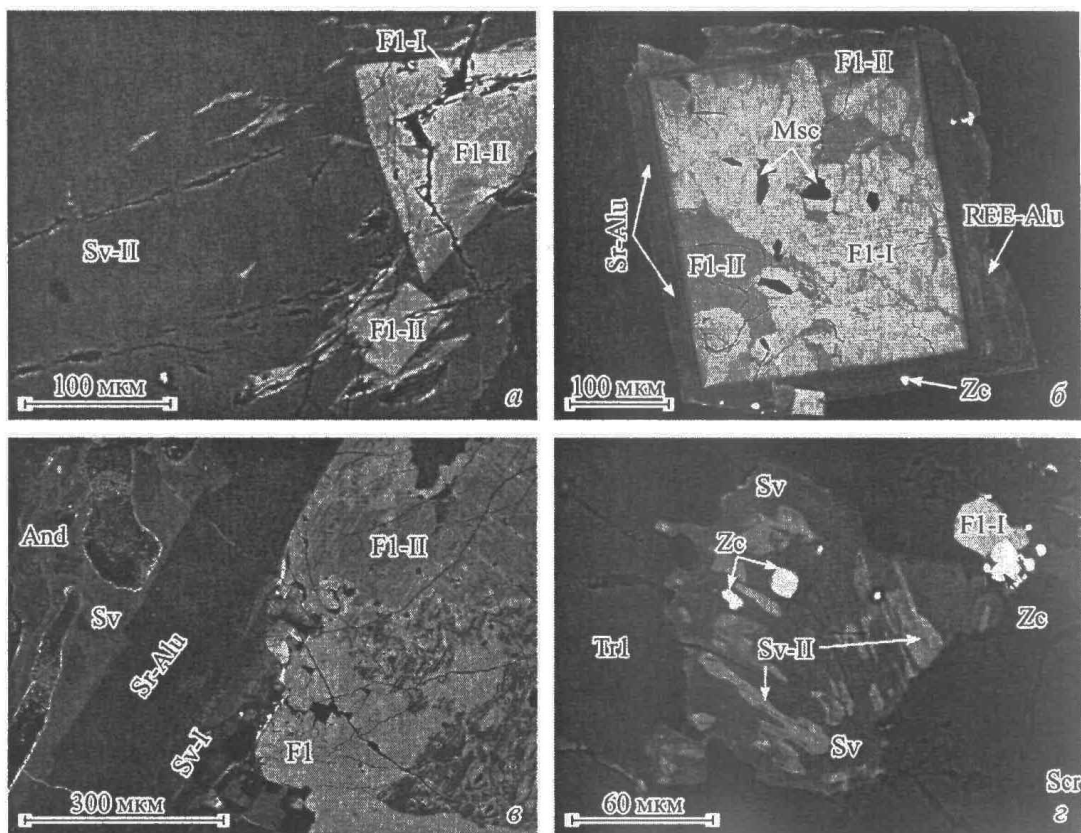


Рис. 3. Характер выделений минералов, содержащих РЗЭ и Sr, в породах регрессивного этапа Ичетуйского участка.

Fi-I — флоренсит; Fi-II — натрийсодержащий флоренсит; Sv — сванбергит; Sv-I — Na-содержащий сванбергит; Sv-II — сванбергит, содержащий РЗЭ; Sr-Alu — Sr-обогащенный натроалунит; REE-Alu — Sr-обогащенный натроалунит, содержащий РЗЭ; Ser — скорцалит; Msc — мусковит; Zc — циркон; And — андалузит. Здесь и на рис. 4 изображения в обратноотраженных электронах.

Fig. 3. Character of segregations of REE and Sr-bearing minerals in rocks of the regressive stage of Ichetuyskoye occurrence. BSE images.

нерал ассоциирует с гематитом, натроалунитом и пирофиллитом, иногда содержит мелкие (сотые доли миллиметра) включения монацита. Он замещается натроалунитом (в том числе стронцийсодержащим), вудхаузеитом и сванбергитом (рис. 3, а, б). В флоренсите отмечается зональность, обусловленная неравномерным распределением SrO (до 2.95 мас. %), BaO (3.95 мас. %) и SO<sub>3</sub> (до 5.02 мас. %). Флоренсит-2 отличается постоянным присутствием Na<sub>2</sub>O (до 1.8 мас. %), положительно коррелирующим с SO<sub>3</sub>. Обе разновидности флоренсита содержат существенно легкие лантаноиды и имеют сходные Ce/La, Ce/Nd и La/Nd отношения — 1.5, 3.4, 5.2 и 1.4, 5.9, 8.1 соответственно.

Монацит встречается редко. Он образует мелкие (сотые доли мм) реликты неправильной формы в андалузите, флоренсите, лазулите, сванбергите. РЗЭ в минерале представлены существенно легкими лантаноидами. Отмечаются вариации CaO, SrO и SO<sub>3</sub> в пределах 1—2 мас. % (табл. 1); Ce/La, Ce/Nd и La/Nd отношения в монаците равны 1.7, 3.3, 5.1 соответственно.

Среди минералов вудхаузеит-сванбергитового ряда по химическому составу выделяются собственно сванбергит и две генерации сванбергита, содержащие РЗЭ (табл. 1). Сванбергит-1 сформировался близко по времени со стронцийсодержащим натроалунитом и встречается в непосредственной близости от натроалунита и флоренсита (рис. 3, в). Особенностью минерала является высокое содержание натрия (ко-

Таблица 2

## Химический состав ксенотима Ичетуйского (1—2) и Лено-Чемургаевского (3) проявлений (мас. %)

## Chemical composition of xenotime in Ichetuyskoye (1—2) and Leno-Chemurgaevskoye (3) occurrences (wt %)

Минерал	FeO	CaO	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	U <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
1. Ксенотим (7)	0—1.0 0.33	0—0.55 0.20	0—2.82 1.63	3.08—7.64 5.14	4.09—5.41 4.85	3.21—11.73 7.26	0—1.8 0.30	0—2.17 0.94	35.13—45.29 40.05	0.84—2.92 2.40	0—1.0 0.33	35.51—38.85 36.61
2. Ксенотим (6)	—	—	1.93—3.40 2.67	5.45—8.18 6.83	3.05—5.22 4.48	2.12—7.78 5.70	—	0—1.61 0.54	41.20—44.71 42.65	—	0—1.03 0.49	35.24—37.21 36.43
3. Ксенотим (6)	—	0—0.76 0.41	1.4—2.71 2.04	6.83—8.57 7.63	2.98—5.83 4.08	3.96—5.28 4.57	—	0—1.92 0.32	37.91—43.28 40.13	0—4.47 2.91	—	35.16—37.23 36.17

## Коэффициенты в формулах по среднему составу минерала

1. Ксенотим	0.01	0.01	0.02	0.05	0.05	0.07	0.01	0.01	0.70	0.01	0.01	1.02
2. Ксенотим	—	—	0.03	0.07	0.05	0.06	—	0.01	0.75	0.02	0.02	1.02
3. Ксенотим	—	0.01	0.02	0.08	0.04	0.05	—	0.04	0.71	0.01	—	1.01

Примечание. 1 — включения ксенотима в вуджаунит-сванбергите, 2 — каймы по гойциту, 3 — включения ксенотима в пирофиллите.

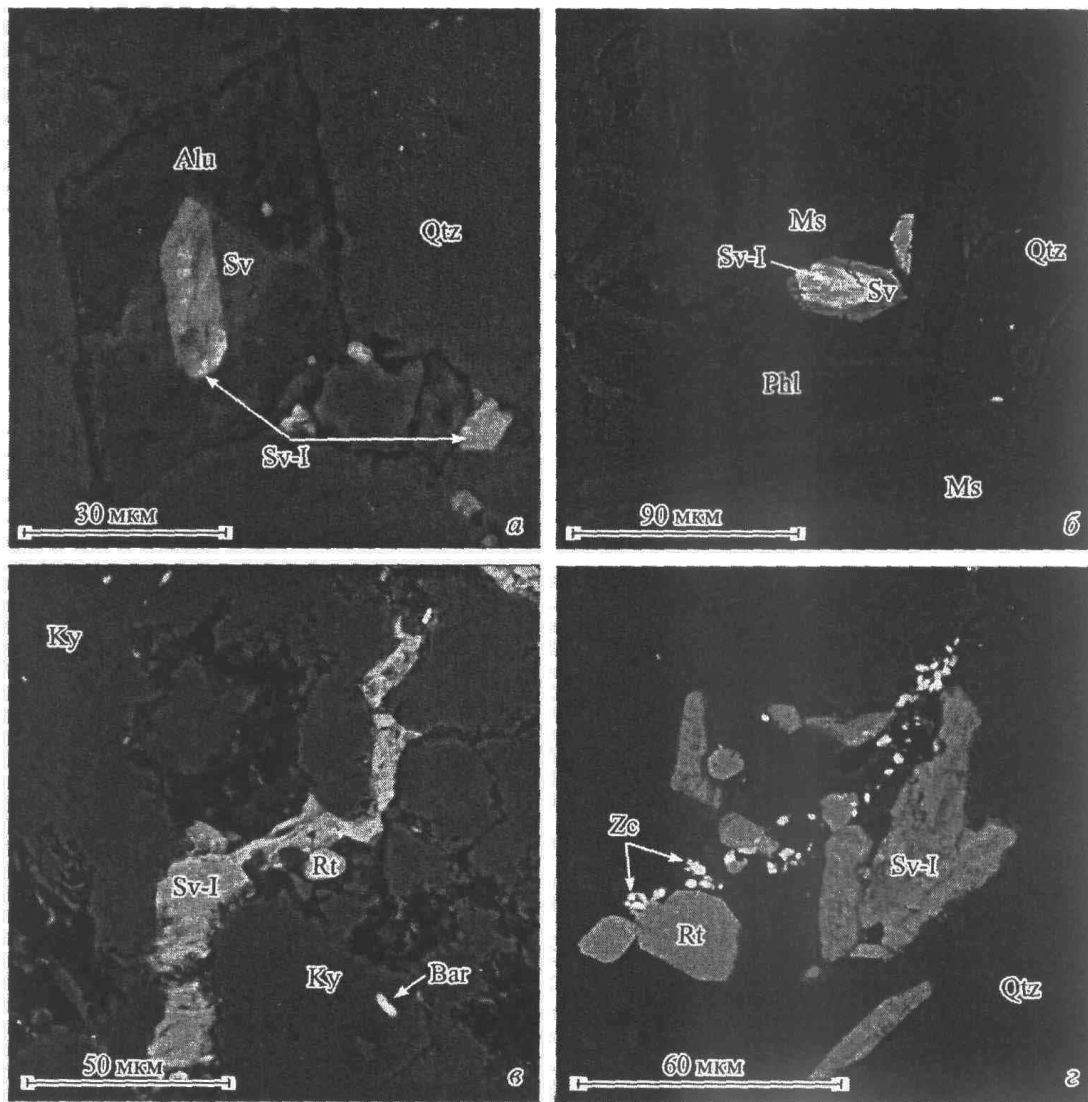


Рис. 4. Особенности выделений REE-обогащенного сванбергита в кварц-мусковитовых и кианитовых породах Лево-Чемуртаевского проявления.

Sv — сванбергит, Sv-I — REE-обогащенный сванбергит, Alu — натроалунит, Phl — пиррофиллит, Ky — кианит, Qtz — кварц, Rt — рутил, Zc — циркон, Bar — барит.

Fig. 4. Peculiarities of segregations of the REE-bearing svanbergite in quartz-muscovite-kyanite rocks of Levo-Chemurtaevskoye occurrence. BSE images.

эффицент Na в его формуле составляет в среднем 0.22). Сванбергит-2 кристаллизовался одновременно с собственно сванбергитом и образует как сростания (рис. 3, в), так и мономинеральные обособления, нередко содержащие реликты флоренсита-2 (рис. 3 а). Для минералов характерна неоднородность состава, а образование их связано с частичным замещением натроалунита и флоренсита. Отношения Ce/La, Ce/Nd и La/Nd для обоих минералов составляют 0.9, 6.9, 6.0 и 1.7, 2.4, 4.0 соответственно.

Среди нескольких выделенных генераций алунита (Избродин и др., 2005) установлен Sr-обогащенный натроалунит с повышенным содержанием PЗЭ. Для него характерны вариации содержаний CaO, SrO и редких земель (табл. 1). В большинстве случаев алунит образует внешние зоны (оторочки) зерен флоренсита (рис. 3, б) и представляет собой изоморфную смесь миналов флоренсита и Sr-обогащенного натроалунита. Средний состав PЗЭ следующий (мас. %): La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.01 и Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.54. Отношение Ce/La в алуните составляет 1.52.



Ксенотим относится к числу минералов, образовавшихся на заключительной стадии метаморфизма. Он встречается в виде каемок вокруг выделений гоацита, слагает вкрапленность зерен идиоморфной формы совместно с монацитом в вудхаузеит-сванбергите. В его составе наблюдаются повышенные содержания тяжелых и средних лантаноидов, в количестве до 1 мас. % присутствует скандий (табл. 2). Для ксенотима, образующего включения в вудхаузеит-сванбергите, характерен уран (до 2 мас. %  $UO_2$ ).

**Редкоземельная минерализация на Лево-Чемуртаевском проявлении** более слабая. Легкие лантаноиды сконцентрированы главным образом в REE-обогащенном сванбергите, а тяжелые — в ксенотиме. REE-обогащенный сванбергит слагает разрозненную вкрапленность и небольшие скопления (размером до 100 мкм) в кварце, включения в натроалуните, реже встречается в интерстициях между кианитом и мусковитом (рис. 4). В некоторых случаях в минерале наблюдается зональность, обусловленная повышенным содержанием РЗЭ во внутренней зоне относительно внешней (рис. 4, б). Из примесей в минерале присутствуют (мас. %): CaO до 1.57, FeO до 1.44,  $K_2O$  до 0.92, а в 4 анализах  $Na_2O$  до 0.7 (табл. 1). Средний по 30 анализам состав РЗЭ в сванбергите (мас. %):  $La_2O_3$  3.28,  $Ce_2O_3$  5.63,  $Pr_2O_3$  0.04,  $Nd_2O_3$  1.19. Отношения Ce/La, Ce/Nd и La/Nd — 1.7, 2.8, 4.7 соответственно.

Ксенотим ассоциирует с рутилом, встречается в виде идиоморфных зерен в пиррофиллите или в интерстициях между зерен кианита. В нем повышены содержания диспрозия, иттербия и эрбия при преобладании первого элемента. В зернах минерала слабо выражена зональность, связанная с вариациями содержаний  $UO_2$  (табл. 2).

## ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что минералы алюминия, являющиеся фосфат-сульфатами, более устойчивы в средах с низкими pH (в них LREE относительно мобильны), чем, например, апатит. Экспериментальные исследования (Schwab et al., 1993) показали, что поле стабильности сульфатов алюминия увеличивается с понижением температуры, при этом структуры твердых растворов серии крандаллита становятся более устойчивыми соединениями двухвалентных ионов Ba и Sr, чем Ca, или трехвалентного Ce. И только в кислых условиях становится возможным вхождение La и Ce в алунитовую решетку в позицию калия (Fulignati et al., 1999).

Как видно в табл. 1, исследованные минералы представляют серии соединений переменного состава с простыми и сложными схемами замещения. Подобные схемы обычны для флоренсита из карбонатитов Восточного Саяна (Сомина, Булах, 1966). Надо полагать, что масштабы редкоземельной минерализации зависели не только от субстрата, но и от температурных условий и состава минералообразующих растворов на регрессивном этапе метаморфизма. Нашими исследованиями установлена следующая последовательность образования содержащих РЗЭ минералов: а) на прогрессивном этапе метаморфизма был сформирован монацит; б) смена условий на регрессивном этапе способствовала растворению этого минерала и формированию флоренсита (Izbrodin et al., 2011); в) при частичном растворении флоренсита кислыми растворами стало возможным образование минералов с промежуточными составами между флоренситом, сванбергитом и натроалунитом.

Анализ отношений Ce/La, Ce/Nd и La/Nd в изученных минералах (рис. 5) позволил выявить достаточно хорошо выраженный тренд увеличения отношений Ce/Nd и La/Nd и уменьшения Ce/La от наиболее раннего монацита к РЗЭ-содержащему сванбергиту. Для Sr-обогащенного натроалунита и натрийсодержащего сванбергита, сформированных на завершающем этапе регрессивного метаморфизма, характерен обратный тренд. Можно предполагать, что смена отношений легких лантаноидов является следствием фракционирования РЗЭ в процессе метаморфизма. В то же время известно, что мобильность и концентрация легких РЗЭ повышаются с увеличением концентрации K и P, а наличие минералов группы алунита способствует накоплению

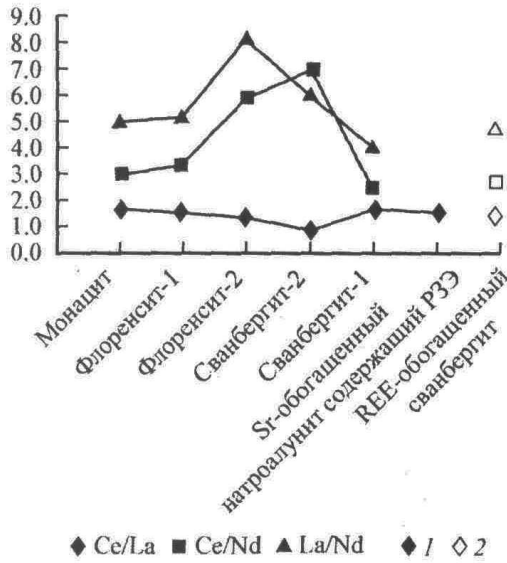


Рис. 5. Вариации отношений Ce/La, Ce/Nd и La/Nd в минералах из кварц-мусковит-кианитовых сланцев Ичетуйского (1) и Лево-Чемуртаевского (2) проявлений.

Fig. 5. Variations of Ce/La, Ce/Nd and La/Nd ratios in minerals from quartz-kyanite-muscovite schists of Ichetuyskoye (1) and Levo-Chemurtaevskoye (2) occurrences.

легких лантаноидов (Kikawada et al., 2004). Таким образом, на регрессивном этапе происходит эволюция РЗЭ, в результате чего легкие лантаноиды концентрируются во флоренсите и, в меньшей степени, в сванбергите и натроалуните. Тяжелые лантаноиды накапливаются лишь в ксенотиме регрессивного этапа метаморфизма. Составы проанализированных минералов, нанесенные на тройные диаграммы Ca—LREE—Sr и (Ca+Sr)—LREE—(Na+K), демонстрируют два основных эволюционных тренда (рис. 6, а, б). Один из них (стронций-редкоземельный) можно интерпретировать как результат образования твердых растворов между флоренситом и сванбергитом (рис. 6, а). Второй (натрий-стронций-редкоземельный) — отражает образование тройных твердых растворов между сванбергитом, натроалунитом и флоренситом (рис. 6, б). Согласно расчетным данным (Gaboriau et al., 2005), первый тренд возможен лишь в узком поле стабильности, при постепенном увеличении pH растворов, понижении отношений  $Sr^{2+}/Ce^{3+}$  и восстановительных условиях в гидротермальном растворе. Подобные замещения от флоренсита через поликомпонентную фазу к сванбергиту отмечены в Северном и Приполярном

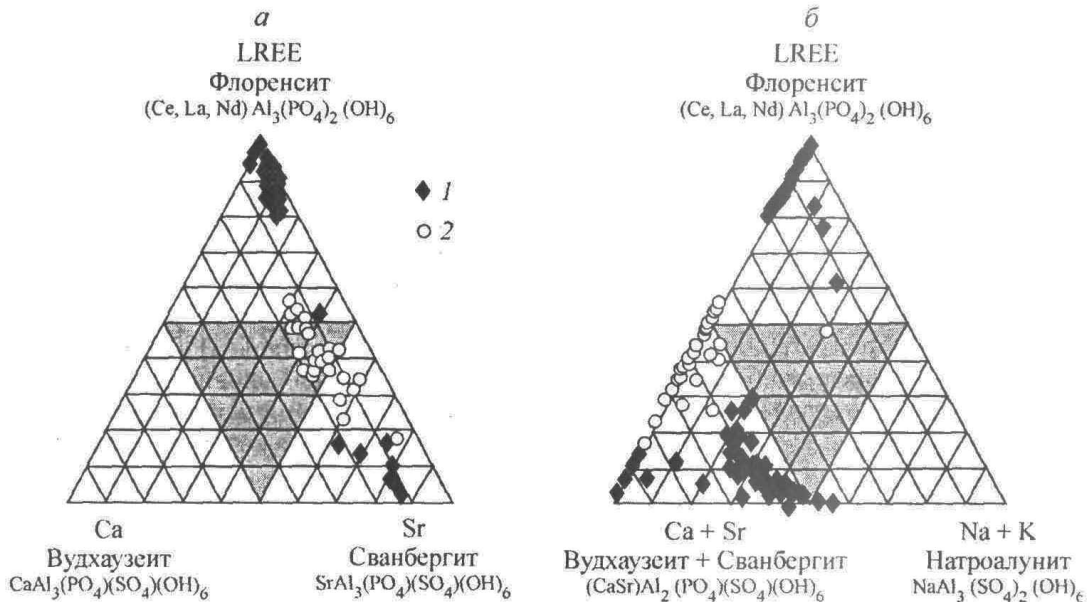


Рис. 6. Составы минералов — редкоземельных сульфатов и фосфатов алюминия на Ичетуйском (1) и Лево-Чемуртаевском проявлениях (2), ат. %.

а — тройная диаграмма Ca—LREE—Sr и б — тройная диаграмма (Ca + Sr)—LREE—(Na + K) минералов группы бедантита, плюмбогуммита и алуниита.

Fig. 6. Compositions of REE-bearing alumosulfate-phosphate minerals (at. %) from Ichetuyskoye (1) and Levo-Chemurtaevskoye (2) occurrences.

Урале (Чайковский, 2003; Репина, Юзеева 2005). Образование этих минералов связывается с гидротермальными процессами, сопровождавшимися сменой их составов. Условия образования минералов, соответствующих второму тренду, ограничены полем стабильности натроалунита и температурой не ниже 250 °С (Stoffregen, Cygan, 1990). Формирование минералов смешанного алунит-вудхаузеит-сванбергит-флоренситового состава было описано в переходных гипогенно-супергенных условиях в аргиллизированных породах Чили и Индонезии (Dill, 2003).

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Образование редкоземельной минерализации на Ичетуйском и Лево-Чемуртаевском проявлениях связано с регрессивным этапом метаморфизма. В первом случае на ранних стадиях происходит формирование флоренсита за счет монацита. При изменении рН и Eh растворов за счет частичного растворения флоренсита образуются редкоземельные разновидности натроалунита и сванбергита. Отсутствие флоренсита и монацита на Лево-Чемуртаевском проявлении могло быть связано с низкими концентрациями РЗЭ, Са и Р в породах протолита. В результате лишь на регрессивной стадии при высокой активности Sg и серы в форме сульфат-иона стало возможным формирование редкоземельного сванбергита. Снижение температуры и смена рН условий обусловили перераспределение РЗЭ и образование редкоземельных фосфатов алюминия.

Авторы признательны А. Г. Булаху за помощь, оказанную в подготовке рукописи, и предложения, способствовавшие улучшению качества статьи. Работа выполнена при финансовой поддержке ОНЗ 9.3, проекта РФФИ 11-05-00324.

#### Список литературы

- Дэна Д. Д., Дэна Э. С., Пэлач Ч. и др. Система минералогии. М.: ИЛ, 1953. Т. 2. (Галоиды, карбонаты, нитраты, иодаты, бораты, сульфаты). С. 658—659.
- Избродин И. А., Рипп Г. С., Карманов Н. С. Алуниты Ичетуйского проявления (Западное Забайкалье) // ЗРМО. 2005. № 4. С. 93—104.
- Капустин Ю. Л. Минералогия карбонатитов. М.: Наука, 1971. 288 с.
- Кравченко С. М., Лапутина И. П., Лапина М. И., Дойников О. А., Органова Н. И. Новые данные по минералогии щелочно-ультраосновного массива Томтор и связанных с ним редкометалльных месторождений (север Сибирской платформы) / Геол. и минерал. критерии круп. и уникал. месторожд.: Тез. докл. годич. собр. Минерал. о-ва при РАН и Школы. СПб., 1994. С. 65—67.
- Репина С. А., Юзеева Н. С. Редкоземельные и стронциевые алюмофосфаты в хрусталеносных жилах месторождения Пирамида (приполярный Урал) // ЗРМО. 2005. № 6. С. 103—110.
- Рипп Г. С., Канакин С. В. Фосфатные минералы в метаморфизованных высокоглиноземистых породах Ичетуйского проявления (Забайкалье) // Докл. РАН. 1998. Т. 359. № 2. С. 223—225.
- Силаев В. И., Филиппов В. Н., Соколин М. Ю. Твердые растворы вудхаузеит-сванбергит-флоренсит во вторичных кварцитах // ЗВМО. 2001. № 1. С. 99—110.
- Сомина М. Я., Булах А. Г. Флоренсит из карбонатитов Восточного Саяна и некоторые вопросы химической конституции минералов группы крандаллита // ЗВМО. 1966. Вып. 5. С. 537—550.
- Чайковский И. И. Редкоземельные алюмофосфаты из алмазных месторождений Урало-Тиманской провинции // ЗВМО. 2003. № 1. С. 101—109.
- Dill H. G. The geology of aluminium phosphates and sulphates of the alunite group minerals: a review // Earth-Science Reviews. 2001. Vol. 53. P. 35—93.
- Dill H.G. A comparative study of APS minerals of the Pacific Rim fold belts with special reference to south American argillaceous deposits // J. South Am. Earth Sci. 2003. Vol. 16. P. 301—320.
- Fulignati, P., Gioncada A., Sbrana A. Rare-earth elements (REE) behaviour in the alteration facies of the active magmatic-hydrothermal system of Vulcano (Aeolian Islands, Italy) // J. Volc. Geotherm. Res. 1999. Vol. 88. P. 325—342.
- Gaboreau S., Beaufort D., Viellard Ph., Patrier P., Bruneton P. Aluminium phosphate-sulphate minerals associated with Proterozoic unconformity-type uranium deposits in the East Alligator River Uranium Field, Northern Territories, Australia // Canad. Miner. 2005. Vol. 43. P. 813—827.

*Izbrodin I. A., Ripp G. S., Doroshkevich A. G.* Aluminium phosphate and phosphate-sulphate minerals in kyanite schists of the Ichetuyskoye area, West Transbaikalia, Russia: crystal chemistry and evolution // *Miner. Petrol.* **2011**. Vol. 101. P. 81—96.

*Kikawada, Y., Uruga M., Oi T., Honda T.* Mobility of lanthanides accompanying the formation of alunite group minerals // *J. Radioanal. Nucl.Chem.* **2004**. Vol. 261. P. 651—659.

*Mordberg L. E., Stanley C. J., Germann K.* Anomalous rare earth elements in crandallite group minerals from the Schugorsk bauxite deposit, Timan, Russia // *Eur. J. of Miner.* **2000**. Vol. 12. P. 1229—1243.

*Stoffregen R. E., Cygan G. L.* An experimental study of Na-K exchange between alunite and aqueous sulphate solutions // *Amer. Miner.* **1990**. Vol. 75. P. 209—220.

Поступила в редакцию  
10 марта 2011 г.