

## ГЛАВНЫЕ РУДООБРАЗУЮЩИЕ МИНЕРАЛЫ АНОМАЛЬНО БОГАТЫХ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТОМТОР (Арктическая Сибирь)

Е.В. Лазарева<sup>1</sup>, С.М. Жмодик<sup>1,2</sup>, Н.Л. Добрецов<sup>2,3</sup>, А.В. Толстов<sup>1</sup>, Б.Л. Щербов<sup>1</sup>, Н.С. Карманов<sup>1</sup>,  
Е.Ю. Герасимов<sup>4</sup>, А.В. Брянская<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,  
630090, Новосибирск, просп. Академика Коттога, 3, Россия

<sup>2</sup> Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Россия

<sup>3</sup> Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН,  
630090, Новосибирск, просп. Академика Коттога, 3, Россия

<sup>4</sup> Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 5, Россия

<sup>5</sup> Институт цитологии и генетики СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 10, Россия

Томторский массив ультраосновных щелочных пород и карбонатитов палеозойского возраста расположен на севере Республики Саха (Якутия). Массив округлой формы диаметром около 20 км, общей площадью около 250 км<sup>2</sup> имеет концентрически-зональное строение. Центральное ядро сложено карбонатитами, а ультрамафиты и фойдолиты образуют вокруг них неполное кольцо. Внешняя часть массива представлена щелочными и нефелиновыми сиенитами. По всем породам развита кора выветривания, наиболее мощная сформировалась по карбонатитам, обогащенным фосфатами и редкоземельными элементами. Выделяются четыре горизонта (сверху вниз): каолинит-крандаллитовый, сидеритовый, гетитовый и франколитовый. Наиболее богатые руды представлены пластовой залежью, выполняющей впадины на «просевшей» коре выветривания карбонатитового массива. Руды тонкослоистые, криптозернистые, содержат Nb, Y, Sc и REE в высоких концентрациях (в среднем Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — 4.5 %, REE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 7—10 %, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 0.75 %, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 0.06 %). Наиболее богатые руды являются природным ниобиевым и редкоземельным концентратом. Суммарное содержание REE в некоторых горизонтах превышает 10 %.

Проведено изучение морфологических особенностей наиболее богатых фосфатных руд из северной части участка Буранный. Основными рудообразующими минералами являются минералы группы пирохлора, минералы группы крандаллита (гояцит) и монацит-Се. Минералы группы пирохлора в рудах присутствуют главным образом в виде кристаллов, нацело замещенных бариостронциопирохлором и/или плумбопирохлором, но сохранивших исходную огранку, а также многочисленных раковистых осколков. Зерна минералов группы пирохлора иногда зональны по строению: центральная часть представлена реликтами неизменного пирохлора, а внешняя часть замещена. Гояцит преимущественно наблюдается в виде колломорфных выделений. По данным сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, монацит в рудах распространен в виде наночастиц размером около 50 нм, которые плотным слоем покрывают внешнюю часть галлуазитовых трубок (длиной 800—3000 нм, диаметром 300 нм) и создают своеобразные, подобные биоморфным, агрегаты.

По совокупности минералогических данных, распространению «биоморфных» агрегатов и нахождению органических остатков в тесной ассоциации с рудными минералами делается вывод о формировании богатых руд Томторского месторождения, в частности, участка Буранный, в результате гидротермально-осадочного процесса при вероятной значительной роли биогенного концентрирования фосфатов редких земель.

*Пирохлор, минералы группы крандаллита, монацит, галлуазит, месторождение редкоземельных элементов, карбонатиты.*

## MAJOR MINERALS OF ABNORMALLY HIGH-GRADE ORES OF THE TOMTOR DEPOSIT (*Arctic Siberia*)

E.V. Lazareva, S.M. Zhmodik, N.L. Dobretsov, A.V. Tolstov, B.L. Shcherbov,  
N.S. Karmanov, E.Yu. Gerasimov, and A.V. Bryanskaya

The Tomtor massif of Paleozoic ultramafic alkaline rocks and carbonatites is located in the northern part of the Sakha Republic (Yakutia). The massif (its total area is ~250 km<sup>2</sup>) is ~20 km in diameter; it has a rounded shape and a concentrically zoned structure. The core of the massif consists of carbonatites surrounded by a discontinuous ring of ultramafic rocks and foidolites. The outer part is composed of alkali and nepheline syenites. A weathering crust formed after all the rocks; the thickest crust formed after the carbonatites, which are enriched in phosphates and REE. Four horizons are recognized from the top: kaolinite–crandallite, siderite, goethite, and francolite. The highest-grade ores are observed in the bedded deposit which fills depressions in the “sagging”

© Е.В. Лазарева, С.М. Жмодик, Н.Л. Добрецов, А.В. Толстов, Б.Л. Щербов, Н.С. Карманов, Е.Ю. Герасимов,  
А.В. Брянская, 2015

DOI: 10.15372/GiG20150603

weathering crust of the carbonatite massif. The ores are thin-bedded and cryptogranular, with high Nb, Y, Sc, and REE contents (on average, 4.5% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 7–10% REE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.75% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and 0.06% Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). The highest-grade ores are natural Nb and REE concentrates. The total REE content of some horizons is >10%.

The morphologic features of the highest-grade phosphate ores from the northern part of the Buranniy site were studied. The major ore-forming minerals are minerals of the pyrochlore group, crandallite group (goyazite), and monazite-Ce. The pyrochlore group minerals in the ores occur mainly as crystals that were completely replaced by barium-strontium pyrochlore and/or plumbopyrochlore but retained the original faces; also, they occur as numerous conchoidal fragments. The grains of the pyrochlore group minerals sometimes have a zonal structure: The core consists of relics of unaltered pyrochlore, and the rim is replaced. Goyazite occurs predominantly as colloform grains. According to SEM and TEM data, monazite occurs in the ores as ~50 nm particles, which cover the outer part of halloysite tubes (800–3000 nm long and 300 nm in diameter) as a dense layer and make up peculiar biomorphic aggregates.

The mineralogical data, the occurrence of biomorphic aggregates, and the close association of organic remains with ore minerals suggest that the high-grade ores of the Tomtor deposit, including the Buranniy site, resulted from a hydrothermal–sedimentary process with a presumably important role of biogenic concentration of REE phosphates.

*Pyrochlore, minerals of the crandallite group, monazite, halloysite, REE deposit, carbonatites*

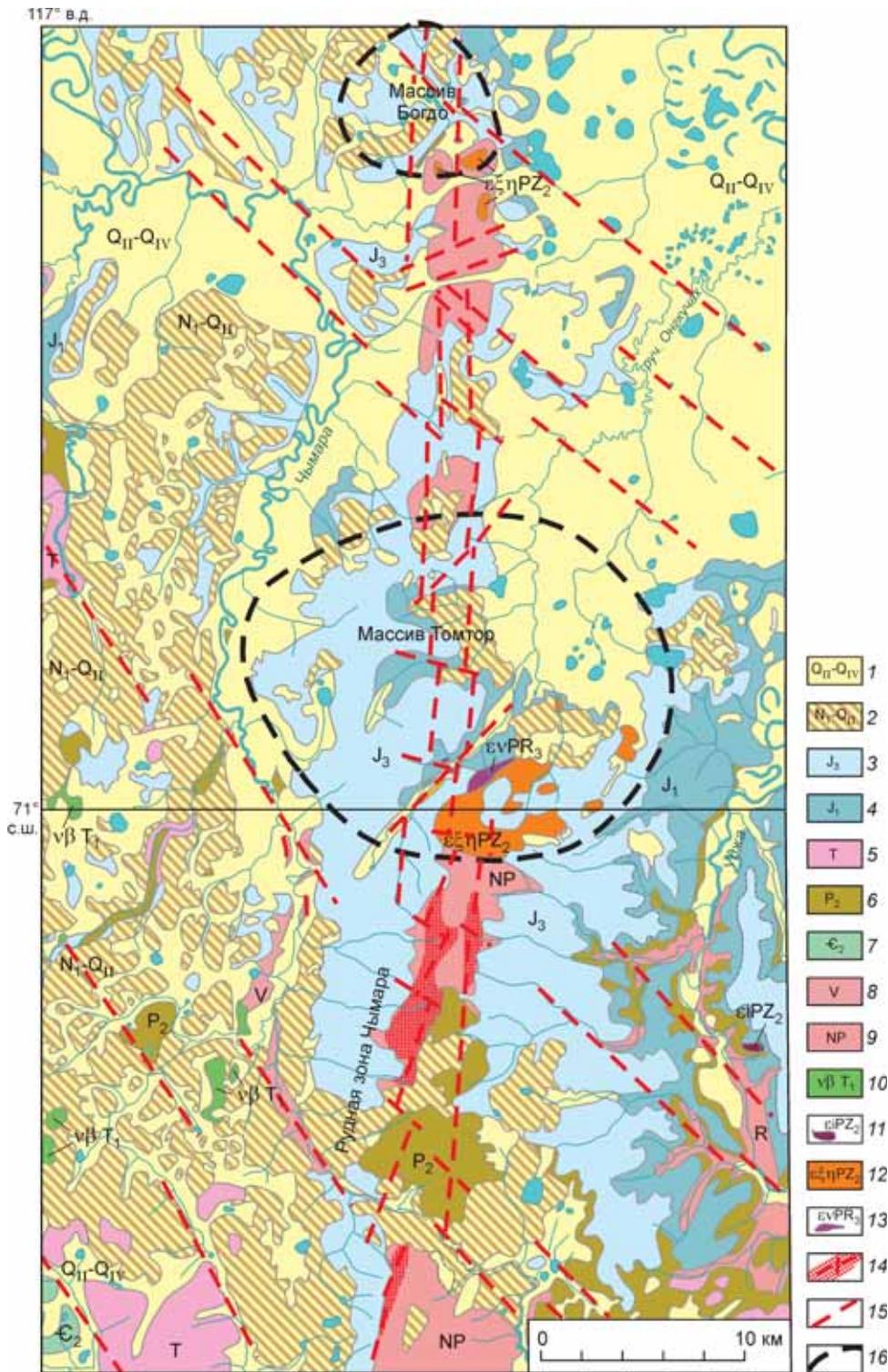
## ВВЕДЕНИЕ

В начале 90-х годов XX века на севере Республики Саха (Якутия) было разведано уникальное по характеристикам ниобий-редкоземельное месторождение, связанное с Томторским массивом ультраосновных щелочных пород и карбонатитов. Количество Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в наиболее богатых рудах месторождения более чем в 3 раза превышает содержание в рудах знаменитого бразильского месторождения Араша [Cordeiro et al., 2011] и оценивается в 4.5 %, а максимальное — 24 % [Толстов, 2006; Минерагения..., 2011]. Концентрации суммы оксидов лантаноидов сопоставимы с мировыми аналогами редкоземельных месторождений и составляют в среднем в рудах 7–10 %, достигая на отдельных участках 40 %. Руды отличаются высокими содержаниями Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (в среднем 0.75 %) и Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (в среднем 0.06 %, максимальное 0.1–0.3 %) [Фролов и др., 2003; Толстов, 2006; Минерагения..., 2011]. Наиболее богатые руды месторождения Томтор (участок Буранный) признаны природным ниобиевым и редкоземельным концентратом [Эпштейн и др., 1994; Добрецов, Похиленко, 2010; Толстов и др., 2011]. Очевидно, что вопросы генезиса столь богатых руд обсуждались и ранее, но принимая во внимание их высокую экономическую значимость в современном мире, вызывают у специалистов большой дискуссионный интерес и в настоящее время.

**Краткая характеристика геологического строения.** Месторождение Томтор связано с одноименным массивом, который расположен к востоку от Анабарского щита, на севере Сибирской платформы. Томторский массив располагается в осевой части Уджинского поднятия, представляет собой кольцевую интрузию центрального типа и является одним из крупнейших в мире карбонатитовых массивов как по общей площади (около 250 км<sup>2</sup>), так и по размеру ядра (40 км<sup>2</sup>) [Поршнев, Степанов, 1980, 1981; Егоров и др., 1985; Кравченко и др., 1992; Эпштейн и др., 1994; Kravchenko, Pokrovsky, 1995; Эрлих, 2004; Багдасаров, 1997, 2009; Толстов, Тян, 1999; Владыкин, Торбеева, 2005; Толстов, 2006; Тектоника..., 2001; Владыкин, 2009; Добрецов, Похиленко, 2010; Владыкин и др., 2014]. Уджинское поднятие протягивается на 200 км в меридиональном направлении при ширине 30 км [Тектоника..., 2001]. Массивы Томтор, Богдо и два не вскрытых в пределах поднятия выделяются в Уджинскую щелочную провинцию.

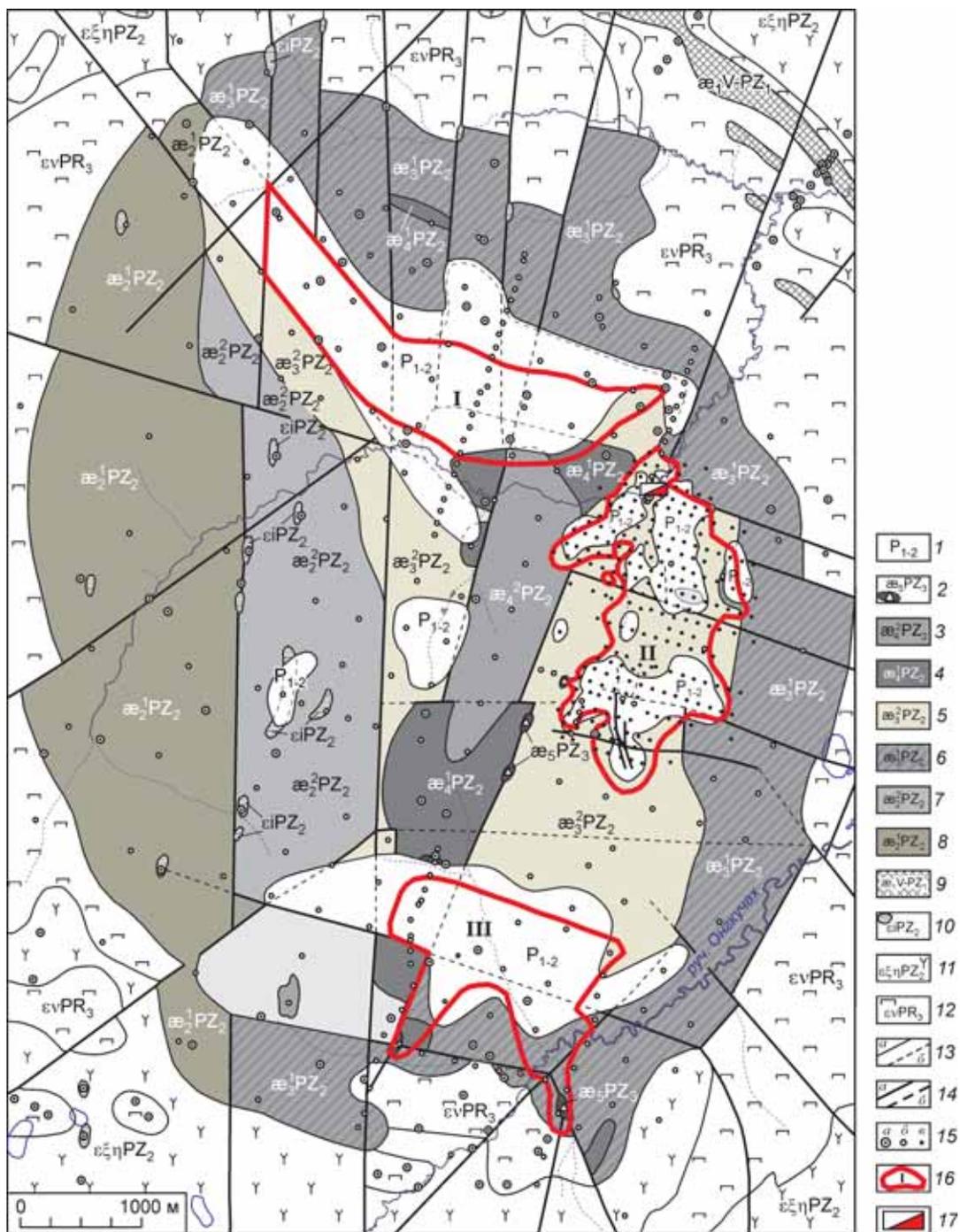
Томторский массив прорывает доломиты, сланцы и алевролиты неопротерозойского возраста и терригенные метаморфизованные породы венда (рис. 1). Несмотря на большой объем проведенных геолого-разведочных и исследовательских работ, структура и условия формирования массива не в полной мере определены, поскольку изучение большей его части проводилось лишь буровыми скважинами по редкой сети. По этой же причине, как справедливо отмечают Н.В. Владыкин, Т.С. Торбеева [2005], часто при описании пород, составляющих массив, руководствуются не хронологией образования, а их распространением или положением пород в структуре массива. Имея в виду большое разнообразие пород, слагающих массив, разноэтапность его формирования, недостаток хронологических датировок и обилие поздних процессов, изменивших исходный облик и геохимические характеристики пород, такое «структурное описание» на данный момент вполне может быть оправданным.

Внешнее кольцо Томторского массива сложено щелочными и нефелиновыми сиенитами (преобладают) и ультрамафитами — фойдолитами (нефелин-пироксеновыми породами ряда якупирангит-



**Рис. 1. Схематическая геологическая карта расположения массива Томтор, составлена по результатам работ Амакинской и Эбеляхской экспедиций [Геологическая карта..., 1965, 1998].**

1 — четвертичные отложения; 2 — плиоцен-среднечетвертичные отложения: аллювиальные супеси, пески, галечники; 3, 4 — юрская система: морские отложения: алевролиты, песчаники, известняки, конгломераты, глины; 5 — триасовая система: туфы основного состава, базальты; 6 — пермская система, верхний отдел: песчаники, алевролиты, угли, глины; 7 — кембрийские отложения: преимущественно известняки; 8 — венд: преимущественно доломиты; 9 — неопротерозой: преимущественно доломиты; 10 — интрузии, штоки, дайки долеритов; 11—13 — Молодо-Уджинский интрузивный комплекс: 11 — щелочно-ультраосновные породы (альеиниты, щелочные пикриты и др.), 12 — щелочные нефелиновые сиениты, 13 — фойдолиты (нефелин-пироксенитовые породы); 14 — гидротермально измененные породы; 15 — основные разрывные нарушения; 16 — границы щелочных массивов.



**Рис. 2. Схематическая геологическая карта доюрских образований центральной части массива Томтор, составлена по [Геологическая карта..., 1998].**

1 — осадочные отложения: палеозойская группа, пермская система, нижний—верхний отделы нерасчлененные, эндогенные образования массива Томтор; 2—9 — карбонатный комплекс: 2 — карбонатные брекчии; 3, 4 — редкометалльная группа: 3 — карбонатиты редкометалльные, 4 — анкерит-шамозитовые породы; 5—9 — фосфорно-редкометалльная группа: 5 — карбонатиты фосфорно-редкометалльные (полиминеральные), 6 — апатит-микроклин-слюдистые породы, 7 — карбонатиты безрудные (кальцитовые и доломит-кальцитовые), 8 — кальцит-микроклин-слюдистые породы, 9 — камафориты; 10—12 — комплекс силикатных пород: 10 — щелочно-ультраосновные породы альеинит-тингвайтовой серии (альеиниты, щелочные пикриты, тингвайты и др.), 11 — щелочные и нефелиновые сиениты, 12 — фойдолиты (нефелин-пироксенитовые породы ряда якупирангит—уртит); 13 — геологические границы: а — достоверные, б — предполагаемые и погребенные; 14 — тектонические нарушения: а — достоверные, б — предполагаемые и погребенные; 15 — скважины: а — пробуренные предшественниками до 1985 г., б — пробуренные Эбеляжской ГРП на поисково-оценочной стадии в 1985—90 гг., в — разведочные, пробуренные по объекту Буранный в 1991—1994 гг.; 16 — контуры участков Северный (I), Буранный (II) и Южный (III); 17 — шурф, из которого отобрана технологическая проба.

мельтейгит, ийолит-мельтейгит) [Багдасаров, 1997; Толстов, Тян, 1999; Тектоника..., 2001; Толстов, 2006] (рис. 2). Ультрамафиты и фойдолиты образуют в средней части неполное кольцо (шириной 1.5—2.0 км), обрамляющее с восточной и западной сторон центральное ядро массива (диаметром 6 км), сложенное породами карбонатитового комплекса с реакционной каймой микроклин-слюдистых ( $\pm$  апатит, кальцит) пород. Карбонатитовое ядро представлено породами двух групп, которые на основании содержания ниобия и редких земель подразделяются на безрудные (западная часть ядра) и рудные (восточная часть ядра, см. рис. 2). Дайки и трубки пикритов и альнеитов прорывают различные породы. Их образование, возможно, оторвано во времени от главных интрузивных фаз. Помимо ядра породы карбонатитового комплекса образуют серию жил и линзовидных тел серповидной формы, залегающих среди нефелин-пироксеновых пород в северо-восточной части массива и имеющих кальцит-флогопит-магнетитовый состав [Толстов, 1994, 2006].

На всех породах массива развита латеритная кора выветривания с наиболее мощным профилем (до 300 м) по рудным фосфатно-редкоземельным-карбонатитам. Выделяются четыре горизонта (сверху вниз): каолинит-крандаллитовый, сидеритовый, гетитовый и франколитовый [Толстов, 2006; Толстов и др., 2011].

Очень богатые руды представляют собой три пластовые залежи, заполняющие впадины на «просевшей» коре выветривания, сформированной по карбонатитам (рис. 3) [Коноплев и др., 1995; Толстов, 2006; Минерагения..., 2011]. Богатые руды частично перекрыты пермскими терригенными угленосными отложениями (см. рис. 1, 3). Породы массива и сохранившиеся фрагменты пермских отложений большей частью перекрыты морскими осадочными отложениями юрского возраста и четвертичными отложениями (см. рис. 1).

**Возраст.** Определение возраста пород Томторского массива проводилось впервые более 20 лет назад с применением K-Ar и Rb-Sr методов [Энтин и др., 1990]. Различные породы массива датированы в интервале от 810 до 240 млн лет. А.Р. Энтин с соавторами [1990, с. 50] полагали, что «... в интервале 800—670 млн лет Томторский массив развивался как плутон, а затем в интервале 670—240 млн лет как субвулканическая и вулканическая структура со множеством вулканических центров». Авторами приводятся данные, указывающие на более чем 10 различных возрастных этапов. С.М. Кравченко, Б.Г. Покровский [Kravchenko, Pokrovsky, 1995], интерпретируя результаты А.Р. Энтина и коллег, высказали предположение, что полученные датировки указывают на два важных события около 800 и 400 млн лет. Последние определения возраста пород Томторского массива U-Pb (2 пробы) и  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  методами (4 пробы) свидетельствуют о двух этапах его формирования [Владыкин и др., 2014]. Для датировок были использованы зерна циркона из щелочного сиенита и рудного фосфатно-карбонатного туфа. Цирконы щелочного сиенита свидетельствуют о возрасте формирования  $689 \pm 5$  млн лет, из рудного фосфатно-карбонатного туфа —  $394 \pm 7$  млн лет. Результаты геохронологических  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  исследований магнезиальных биотитов подтверждают данные временные рубежи: безрудные карбонатиты отнесены к первому временному интервалу  $693 \pm 8$  и  $681 \pm 6$  млн лет, а лампроиты и рудоносные карбонатиты — ко второму ( $412 \pm 2$  и  $400 \pm 4$  млн лет соответственно). В период около  $700 \pm 30$  млн лет вдоль края Сибирского континента сформировались рудоносные карбонатитовые и базит-ультрабазитовые магматические комплексы, которые рассматриваются как производные мантийного суперплюма, расколовшего суперконтинент Родиния [Кузьмин, Ярмолюк, 2014].

**Рудный горизонт участка Буранный.** Из богатых руд наиболее хорошо разведаны руды участка Буранный (см. рис. 2). Несмотря на длительную историю изучения, не было предложено модели формирования богатейших пироксид-крандаллит-монацитовых руд массива Томтор, с которой согласилось бы большинство исследователей. Разными авторами предполагалось, что данные руды являются измененными щелочными карбонатит-ультрамафитовыми туфолавами [Энтин и др., 1990], гидротермальными рудами [Кравченко и др., 1992], эпигенетически измененными верхними горизонтами коры выветривания [Лапин, Толстов, 1991, 1993], озерными отложениями, включающими делювиальный и хемогенно-осадочный материалы [Коноплев и др., 1992, 1995]. И наконец, выдвигалось предположение, что богатые руды Томтора были сформированы в результате деятельности цианобактериальных сообществ, развивающихся в прибрежно-морских зонах литорали/сублиторали [Жмур и др., 1994].

За всю историю исследований не было возможности надежно определить возраст руд. Считается, что в конце девона—раннем карбоне образовалась древняя кора выветривания, на которой залегают богатые руды. Однако из последних не были выделены фаунистические остатки, пригодные для датировок. Незвзирая на высокие содержания монацита, форма выделения и структура минерала, сингенетичного рудам, не подходит для надежных датировок. По фаунистическим остаткам датированы только залегающие выше угленосные отложения, отнесенные к пермскому возрасту. Таким образом, богатые руды могли сформироваться в период от 400 ( $412$ — $394$ ) до 250 млн лет.

Руды залегают на коре выветривания и представляют пластовую залежь, которая выклинивается к краям [Эпштейн и др., 1994; Додин, 2008] (см. рис. 3, 4). Верхняя и частично нижняя границы содер-

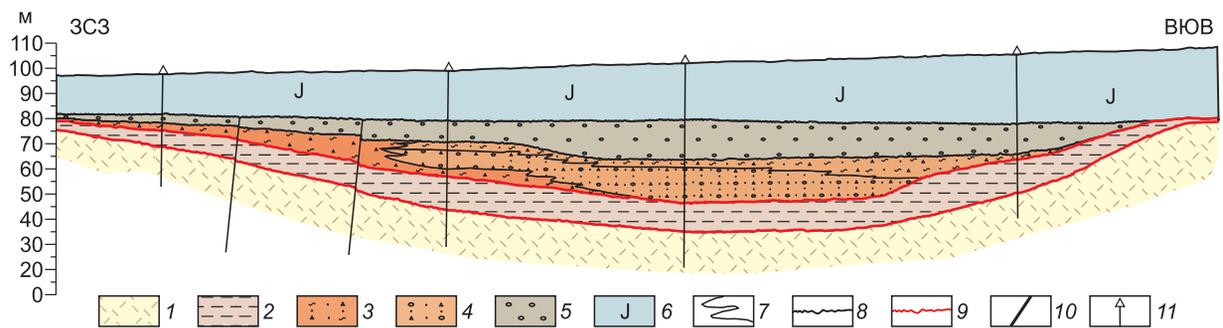


Рис. 3. Схематичный геологический разрез участка Буранный [Коноплев и др., 1995].

1 — породы латеритной коры выветривания; 2 — озерные существенно-пелитовые с редкими простоями алевролитов; 3, 4 — делювиальные и аллювиальные красноцветные отложения соответственно; 5 — аллювиальные угленосные отложения; 6 — юрские морские осадочные отложения; 7 — фациальные границы; 8 — границы размыва; 9 — границы рудного тела; 10 — тектонические нарушения; 11 — скважины.

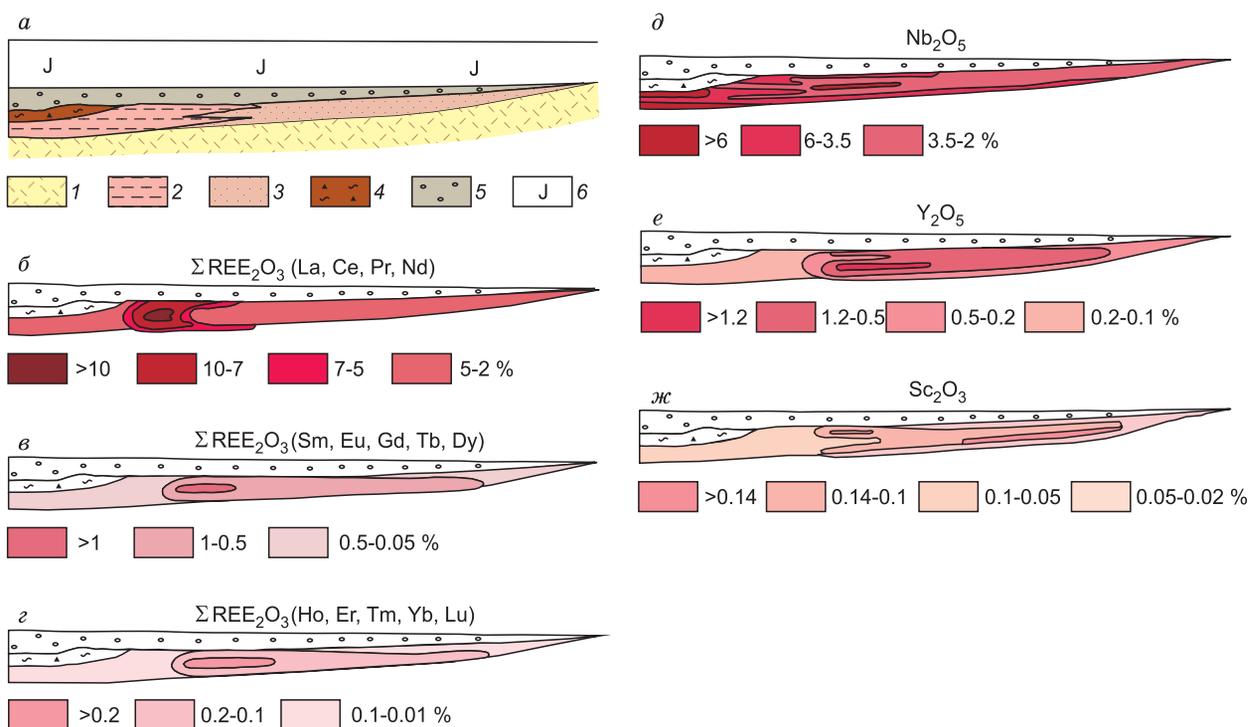


Рис. 4. Фрагмент геологического разреза (а) и особенности распределения редкометалльного оруднения в породах рудного пласта (б—г) [Эпштейн и др., 1994].

1 — породы кровли коры выветривания; 2, 3 — озерные отложения: 2 — алевролитовые и пелитовые, 3 — песчаные; 4, 5 — пермские отложения: 4 — делювиально-аллювиальные красные, 5 — аллювиальные угленосные; 6 — юрские морские осадочные отложения.

жат следы размыва (см. рис. 3). Наиболее высокие концентрации рудных компонентов приурочены к зоне перехода от центральной к краевым частям рудного тела (см. рис. 4).

Таким образом, дискуссионным остается как вопрос генезиса наиболее богатых руд Томторского месторождения (участок Буранный): магматический, осадочный, гидротермально-осадочный, вулканогенно-осадочный или биогенно-осадочный, так и вопрос вторичного преобразования: окислительные процессы или преобразование под действием восстановленных болотных растворов, просачивающихся из залегающих выше угленосных отложений. Первым шагом к решению этих задач, с нашей точки зрения, должно быть детальное описание и анализ (с использованием новейших методов) вещественного состава руд. Получив для исследования материал богатых руд Томторского месторождения, авторы выявили новые особенности их состава и строения. Целью данной работы является характеристика морфологии и состава основных минералов богатых руд Томторского месторождения.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В статье представлены результаты изучения каменного материала Томторского массива, полученного при бурении колонковых разведочных скважин, и материала, отобранного в крупнообъемную пробу для технологических испытаний [Толстов, 2013]. Проба отбиралась из шурфа  $2 \times 2$  м в северной части участка Буранный (см. рис. 2), мощность отложений над рудным горизонтом составляла 15 м. Материал богатых руд Томторского месторождения был опробован на керноскладах поселков Эбелях и Амакинский в 2013 г., а также из герметичных контейнеров, в которых хранится технологическая проба на Красноярском горно-химическом комбинате. Вещество представляет руду, наиболее богатую редкоземельными элементами, и взято с северной части участка Буранный (см. рис. 2).

Содержание элементов от К до U определяли методом РФА-СИ, который реализован на станции элементного анализа ВЭПП-3 (режим ускорителя 2 ГэВ, ток ускоренных электронов 100 мА) в Сибирском центре синхротронного излучения ИЯФ СО РАН (аналитик Ю.П. Колмогоров). Была применена энергодисперсионная рентгенооптическая схема РФА-СИ в двух режимах первичного монохроматического излучения 33 кэВ [Барышев и др., 1986; Bobrov et al., 2001]. Обработка эмиссионных спектров выполнена с помощью программы AXIL, а расчет содержаний — методом внешнего стандарта. В качестве стандарта использовали лопаритовый концентрат (СВТ-16А, номер по Госреестру 350-73) ( $Ta_2O_5 = 0.64$ ,  $Nb_2O_5 = 8.4$ ,  $TiO_2 = 38.5$ ,  $ThO = 0.69$  мас. %,  $\Sigma REE = 31.4$  мас. %:  $CeO_2 = 16.2$ ,  $Dy_2O_3 = 0.017$ ,  $Eu_2O_3 = 0.053$ ,  $Gd_2O_3 = 0.017$ ,  $La_2O_3 = 8.4$ ,  $Nd_2O_3 = 4.1$ ,  $Pr_2O_3 = 1.59$ ,  $Sm_2O_3 = 0.035$ ,  $Y_2O_3 = 0.033$ ).

Рентгенофлюоресцентный анализ проводили на спектрометре ARL-9900XP, ThermoFisher Scientific (ИГМ СО РАН, аналитик Н.Г. Карманова) с применением программы QuantAS, входящей в комплект программного обеспечения прибора. Препараты для анализа готовили путем сплавления (1:9) пробы с флюсом на основе смеси тетрабората и метабората лития. Пределы обнаружения элементов составили 0.001—0.1 %.

Для определения доминирующих минералов был применен рентгенофазовый анализ с использованием порошкового рентгеновского дифрактометра ARL X'TRA (ThermoFisher Scientific, Швейцария). Анализ выполнялся в ИГМ СО РАН, аналитик Л.В. Мирошниченко.

Гранулометрические характеристики вещества изучали классическим седиментационным методом (отмучиванием) в соответствии с опубликованными методиками [Новиков, 1952; Рухин, 1967]. Навески по 100 г каждого образца помещали в батарейные стаканы объемом 5 л и оставляли на одни сутки для размокания. В течение 5 мес. ежедневно 10 верхних сантиметров водного столба (суспензии) сливали в новые стаканы для выделения гранулометрической фракции  $< 1$  мкм. Процесс происходил при ежедневной добавке нескольких капель аммиака в верхний стакан для удержания частиц во взвеси и нескольких капель соляной кислоты для осаждения фракции в нижний стакан. Затем были выделены гранулометрические составляющие 1—10 и 10—50 мкм. После взмучивания вещества 10 см водного столба сливали после отстаивания в течение 5 мин и 2.5 мин до тех пор, пока раствор через указанный временной интервал в стакане не становился прозрачным. Более крупные фракции были разделены ситовым методом.

Кроме того, определяли размер частиц на лазерном анализаторе Fritsch analysette 22 MicroTech. Пробоподготовку образцов проводили стандартным методом с применением предварительной ультразвуковой дисперсации. Образцы измельчали в фарфоровой ступке пестиком с резиновым наконечником и на сите отделяли фракцию  $> 0.5$  мм. 10 г вещества  $< 0.5$  мм помещали в колбу и заливали 300 мл дистиллированной воды. Полученный раствор перемешивали в течение 5 мин на встряхивателе, после чего часть раствора переносили в лазерный анализатор размера частиц. Другую порцию вещества  $< 0.5$  мм перед анализом помещали в излучатель ультразвукового диспергатора и в течение 3 мин раствор подвергали ультразвуковому воздействию с частотой 22500 Гц. Вещество размера  $> 0.5$  мм также замачивали в колбе, помещали в излучатель ультразвукового диспергатора, затем на сите от него отделяли уцелевшие частицы  $> 0.5$  мм. Долю крупной фракции оценивали весовым методом. Анализ выполнялся в ИПиА СО РАН, аналитик А.С. Чумбаев.

Состав и микроморфология минералов исходных руд, предварительно не подвергавшихся никаким воздействиям, исследованы на сканирующем электронном микроскопе MIRA 3 LMU (Tescan Ltd) с системой микроанализа INCA Energy 450+ XMax 80 (Oxford Instruments Ltd) (ИГМ СО РАН, аналитик Н.С. Карманов). Ускоряющее напряжение составляло 20 кВ, ток зонда — 1600 пА (1.6 нА) — 40 с. При данных условиях измерения размер зонда составляет примерно 12 нм, однако локальность анализа определяется размером области генерации рентгеновского излучения, достигающей величины 5 мкм и более, в зависимости от среднего атомного номера образца и длины волны характеристического рентгеновского излучения. Живое время набора спектров на образцах томторских руд при первичном анализе составляло 30 с. Предел обнаружения при этом для большинства элементов составлял 0.2—0.3 % (3  $\sigma$  критерий), однако в отдельных случаях он мог достигать 0.5—0.8 % и более при наличии спектральных наложений. Случайная погрешность определения основных компонентов ( $C > 10$ —15 %) обычно не

Таблица 1. Состав богатых руд участка Буранный месторождения Томтор

Компонент	[Минерогения..., 2011]	[Толстов, 2006], среднее по 100 пробам	Данное исследование, среднее по 20 пробам
Na <sub>2</sub> O, %	0.24	0.2	0.68
MgO	0.15	0.27	0.22
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.32	15.62	12.59
SiO <sub>2</sub>	7.2	9.78	1.68
K <sub>2</sub> O	0.17	0.32	0.15
CaO	2.3	2.84	3.70
TiO <sub>2</sub>	9.95	6.81	9.77
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.17	9.05	11.98
FeO	4.55	6.82	Н.д.
MnO	0.33	0.54	0.51
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	12.86	13.21	15.39
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3.36	3.93	5.63
REE <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.2	10.28	14.58
CO <sub>2</sub>	2.03	3.27	3.6
SO <sub>3</sub>	0.51	0.77	2.2
П.п.п.	Н.д.	—	3.50
Be, г/т	71	Н.д.	Н.д.
B	48	»	»
Cl	Н.д.	»	1800
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	76 (Sc)*	500	Н.д.
V, %	1	Н.д.	1.40
Cr, г/т	120	»	300
Co	17	»	Н.д.
Ni	30	»	176
Cu	48	200	320
Zn	1000	900	670
Ga	100	Н.д.	100
Rb	Н.д.	»	27.4
Sr, %	2	2.32	4.03
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.78	0.78	0.92
Zr	0.21	Н.д.	0.1
Mo, г/т	52	»	Н.д.
Cd	Н.д.	»	6.84
Sn	22	»	17
Sb	Н.д.	»	17
Ba, %	3.6	»	3.30
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.44 (La)*	2.38	3.16
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Н.д.	5.13	7.30
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	»	0.58	0.67
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	»	1.61	2.31
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	»	0.24	0.21
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	»	0.18	0.30
Hf, г/т	Н.д.	Н.д.	167
Ta	»	»	500
Pb	2600	1100	1600
Bi	19	Н.д.	Н.д.
Th	Н.д.	1000	2140
U	»	100	95

Примечание. В данном исследовании REE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — сумма оксидов La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Y. Здесь и далее: Н.д. — нет данных, прочерк — не рассчитывался.

\* Приведено содержание элемента, а не его оксида.

превышала 1 отн.%. Погрешность определения компонентов с концентрациями 1—10 % лежит в диапазоне 2—6 отн.% и обычно не превышает 10 отн.%. При концентрациях вблизи предела обнаружения погрешность может достигать величины 20—30 отн.%. При более детальном изучении содержания примесей живое время набора спектров составляло 150 с, что позволило примерно в 2 раза снизить пределы обнаружения примесей и случайную погрешность анализа.

Образцы руды были также проанализированы с помощью электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) на приборе JEM-2010 (Япония) с разрешением 1.4 Å (ИК СО РАН, аналитик Е.Ю. Герасимов). Рентгеновский микроанализ (EDX) элементного состава образцов проводили с использованием энергодисперсионного спектрометра EDX с Si(Li) детектором с разрешением по энергиям 130 эВ. Для исследований образцы готовили двумя способами, их наносили на дырчатые углеродные подложки, закрепленные на медных сетках, без использования и с использованием ультразвукового диспергатора УЗД-1УЧ2.

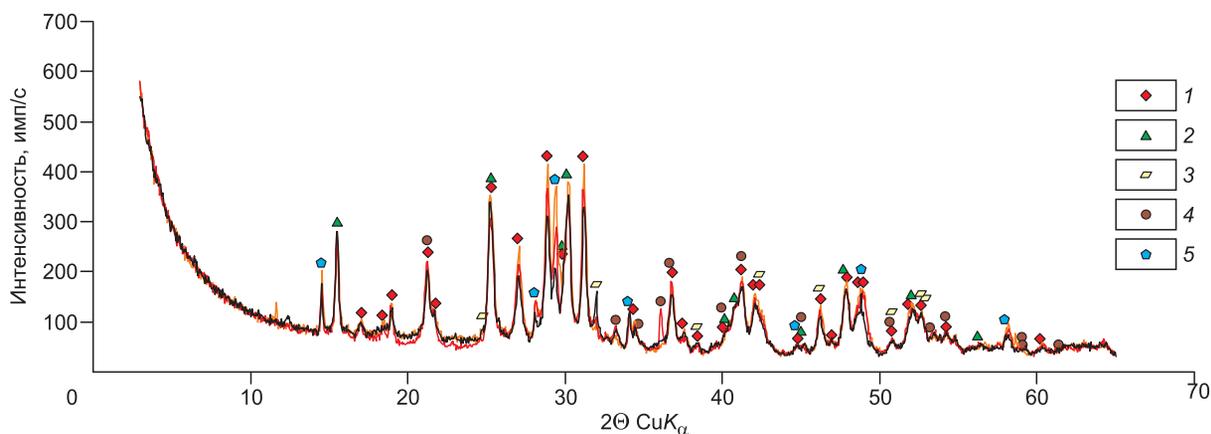
## РЕЗУЛЬТАТЫ

### Состав исследуемого вещества

Изученные породы имеют тонкополосчатую текстуру и являются типичными богатыми рудами участка Буранный массива Томтор. В сухом состоянии образцы весьма хрупкие и легко рассыпаются. Содержание главных элементов в изучаемых рудах в основном соответствует опубликованным ранее данным (табл. 1) [Толстов, 2006; Минерогения..., 2011]. Содержание Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> составляет 5.6 %, сумма оксидов редких земель — 14.6 %, Y — 0.75 %, кроме того, главными компонентами руд являются Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, составляющие соответственно 12.6, 12, 15.4 %, что несколько ниже для Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и выше для Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и REE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, чем средние содержания в рудах участка Буранный (см. табл. 1). Отмечаются также высокие содержания ванадия (1.4 %), стронция (4 %), бария (3.3 %), свинца (1600 г/т) и тория (2140 г/т). Впервые были определены содержания (г/т) Cl (1800), Rb (27), Hf (167), Ta (500).

По данным рентгенофазового анализа, исследуемые образцы руды сложены главным образом пироксеном, монацитом и гояцитом (минералом группы крандаллита), соотношение которых колеблется незначительно (рис. 5). Анализ дифрактограммы позволяет также уверенно диагностировать присутствие сидерита и гетита.

Изучение гранулометрического состава руды методом отмучивания показало, что при взаимодействии с водой 18 % вещества переходит в растворенную и/или коллоидную форму, осадить которую не представилось возможным (рис. 6). Поэтому для получения данных о размерности минеральных частиц воспользовались лазерным ана-



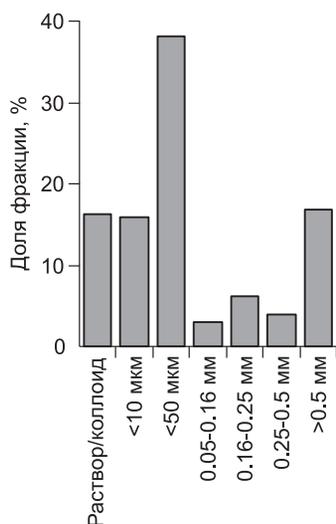
**Рис. 5. Минеральный состав руды из северной части участка Буранный месторождения Томтор по данным рентгенофазового анализа.**

1 — монацит, 2 — гоэцит, 3 — сидерит, 4 — гетит, 5 — пироклор.

лизатором Fritsch analysette 22 MicroTech. Без предварительной ультразвуковой обработки содержание частиц размером  $> 0.5$  мм составляет 18—20 %. Остальное вещество сложено частицами, по размеру не превышающими 20 мкм, а большая доля менее 10 мкм (рис. 7, а). Частицы по размеру группируются в 4 интервала со средними значениями 0.75, 2, 5 и 10 мкм. После предварительной ультразвуковой обработки содержание фракции  $> 0.5$  мм составило только 3 % от общей массы пробы. Размер частиц, составляющих общую массу, уменьшился: значительно возросла доля частиц со средним размером 0.75 мкм и сильно снизилось количество частиц с размером около 5 и 10 мкм (см. рис. 7, б). Таким образом, руда в северной части Буранного участка сложена главным образом очень тонкими частицами пелитовой ( $< 2$  мкм), очень мелкой и мелкой алевритовой (2—8 мкм) размерностей. Отдельные зерна составляют агрегаты, легко разрушаемые в результате ультразвуковой обработки. Данное наблюдение подтверждается анализом содержания основных элементов в гранулометрических фракциях, полученных методом отмучивания. Содержания Ti, Fe, Zn, Sr, Y, Zr, Nb, La, Ce, Pb, Th, U в различных фракциях каждого из образцов руды близки между собой (табл. 2). Различия составляют только содержания элементов в самой крупной фракции.

### Минералы и формы выделений

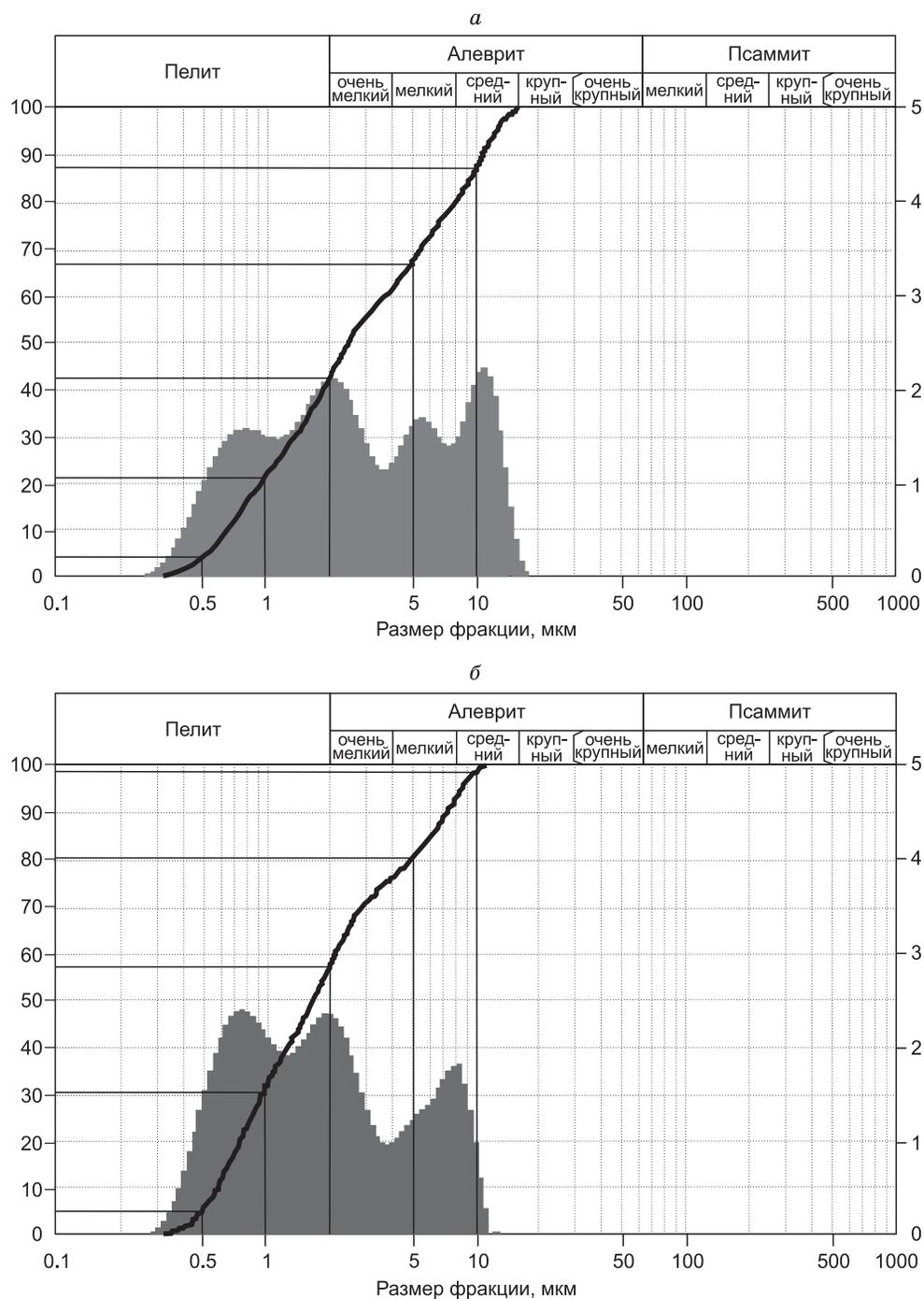
Предыдущими исследователями в богатых рудах Томторского массива рассмотрено более 80 минералов [Коноплев и др., 1995; Минерагения..., 2011]. Основу руд составляют оксиды (пироклор, гетит, гематит, рутил, ильменорутит), фосфаты (монацит, минералы группы крандаллита, фторapatит, ксенотим) и карбонаты (сидерит). Достаточно распространены сульфиды (пирит, галенит, сфалерит, халькопирит), хотя содержание их в рудах небольшое и в среднем не превышает 4 %. Описано и присутствие силикатов (каолинит, гидрослюды) [Минерагения..., 2011]. В данной работе авторы поставили целью детально охарактеризовать только основные рудообразующие минералы — пироклор, гоэцит и монацит, легко определяемые с помощью рентгенофазового анализа.



Типичный внешний вид руд представлен на рис. 8. Тонкозернистая масса монацита, гоэцита и гетита составляет тонкослоистую структуру руды. Ширина отдельных, четко выделяемых, слоев в некоторых местах не превышает 20 мкм. В этой тонкодисперсной массе наблюдаются трещиноватые зерна пироклора, часто сохраняющие хорошую кристаллическую огранку.

**Минералы группы пироклора** являются типичными аксессуарными минералами карбонатитов и различных щелочных пород магматичес-

**Рис. 6. Гранулометрический состав богатых руд северной части участка Буранный по результатам, полученным методом отмучивания.**



**Рис. 7. Результаты определения размера частиц в руде участка Буранный месторождения Томтор на лазерном анализаторе Fritsch analysette 22 MicroTech по стандартной методике (а) и с предварительной ультразвуковой дисперсацией (б).**

Вертикальная правая шкала — содержание фракций в % (для жирной линии), левая шкала — содержание фракций для гистограммы в %.

кого происхождения. В рудах Томторского массива пирохлор — основной минерал ниобия, как и во многих крупных месторождениях, связанных с карбонатитовыми массивами [Cordeiro et al., 2011]. Группа пирохлора характеризуется общей формулой  $A_{2-m}B_2O_6Y_{1-n} \cdot pH_2O$ , где  $A = Na, Ca, Mn, Fe^{2+}, Sr, Ba$ , редкоземельные элементы (REE), Pb, Th, U и т.д. или вакансия;  $B = Nb, Ta$  и Ti, Al, Si,  $Fe^{3+}$ , Zr, Sn и W;  $Y = F, O, OH$  или вакансия. Три основные подгруппы выделяются на основании доминирующего эле-

Таблица 2. Содержание элементов в различных гранулометрических фракциях руды месторождения Томтор

Компонент	Размер фракции						
	< 1	5—10	10—50	0.05—0.16	0.16—0.25	0.25—0.5	> 0.5
	мкм			мм			
Ti, %	4.7	4.5	4.6	2.7	2.5	3.1	0.8
Fe	3.1	2.7	2.8	2.8	3.7	3.7	1.7
Zn, г/т	436	581	553	501	617	749	199
Sr, %	2.2	2.2	1.9	1.9	2.0	2.0	1.5
Y, г/т	5370	5580	4690	4500	5500	6800	1070
Zr	825	815	940	1145	850	955	805
Nb, %	2.2	2.5	3.5	4.5	1.0	2.8	4.0
La	3.8	3.5	3.9	2.4	3.3	3.7	0.6
Ce	6.9	6.1	7.3	4.1	6.0	7.8	1.4
Pb, г/т	1300	1400	1740	2440	2200	1300	1660
Th	1930	2010	1970	2075	1960	2230	1340
U	41	71	80	127	90	68	138

мента в позиции *B*: собственно пирохлор ( $Nb + Ta > 2Ti$ ,  $Nb > Ta$ ), микролит ( $Nb + Ta > 2Ti$ ,  $Ta \geq Nb$ ) и бетафит ( $2Ti \geq Nb + Ta$ ) [Hogarth, 1977]. Состав минерала не является постоянной величиной. Если соотношение основных элементов в позиции *B* ( $Nb:Ta:Ti$ ) при различных наложенных процессах сохраняется близким к исходному, то позиция *A* представляет собой открытую систему. В результате ионообменных процессов и/или выщелачивания исходные катионы позиции *A* выносятся, замещаются другими. Для позиции *A* типичны почти непрерывные ряды смесимости между катионами. Внутри подгрупп название минерала традиционно определялось по преобладающему катиону в этой позиции [Hogarth, 1977, 1989]. В новой классификации названия отдельных минералов составлены с учетом не только доминирующего элемента в позиции *A*, но и аниона или вакансии в позиции *Y* [Atencio et al., 2010]. Для минералов группы пирохлора характерны каймы замещения, иногда весьма сложные, где минералы с преобладанием разных элементов в позиции *A* сменяют друг друга [Melgarejo et al., 2012]. Такие каймы представляют собой летопись геологических событий, следующих за образованием минерала. Схемы

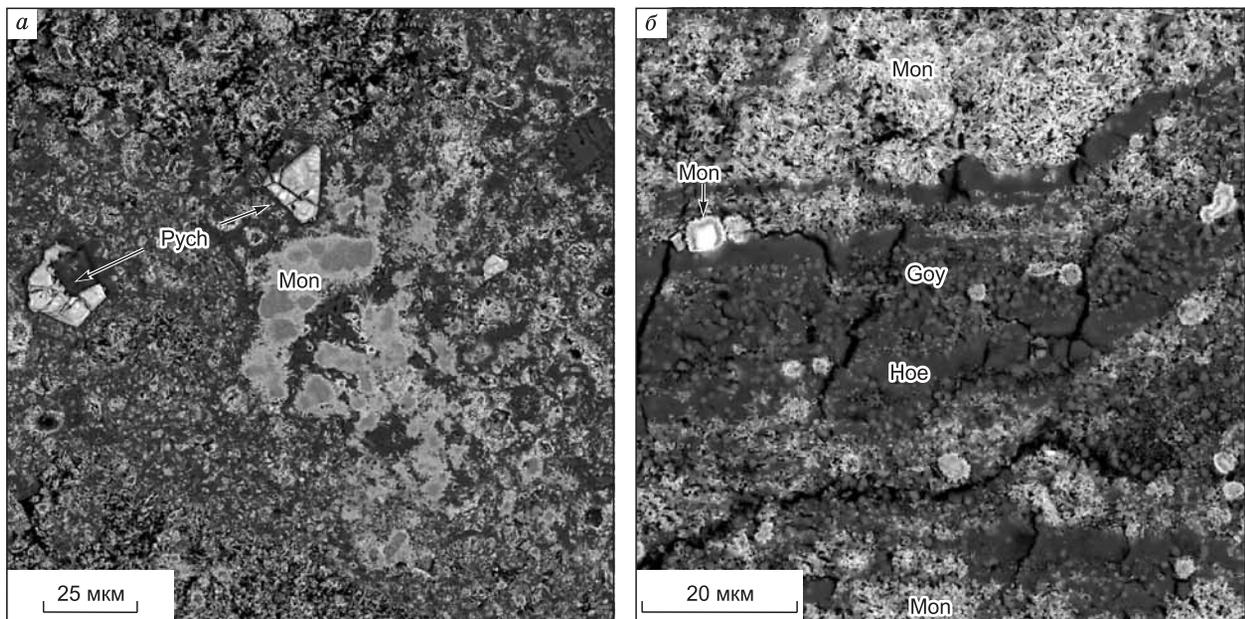


Рис. 8. Типичные пирохлор-монацит-крандаллитовые руды участка Буранный месторождения Томтор.

*a* — реликтовые кристаллы пирохлора (Pych), *б* — агрегат монацита (Mon), минералы группы крандаллита (в данном случае гояцит (Goy)) в виде колломорфных шарообразных выделений среди колломорфного агрегата гетита (Hoe). *a* — без видимой слоистости, *б* — тонкая слоистость. Полированный аншлиф, сканирующий микроскоп, BSE.

замещения катионов и анионов в структуре пирохлора были подробно описаны ранее [Lumpkin, Ewing, 1995] и сделаны выводы о возможных физико-химических и геохимических условиях, приводящих к тем или иным замещениям. Выделены первичные и вторичные замещения, среди которых были установлены переходные (transitional) и вторичные (secondary). Первое обеспечивается выносом из структуры натрия, что сопровождается выносом фтора. Вакансия в позиции *A* при этом частично замещается барием, стронцием, свинцом, REE и т.д. Второй тип предполагает удаление из структуры кальция (см. ниже пирохлор II и III). Позднее данные типы трактовались некоторыми авторами как гидротермальные постмагматические и гипергенные [Nasraoui, Bilal, 2000].

Минералы группы пирохлора в изучаемых рудах северной части участка Буранный встречаются в виде кристаллов, сохраняющих первоначальную огранку, а также фрагментов изометричного или ксеноморфного облика и раковистых осколков (рис. 9). Наблюдаемые кристаллы имеют размеры от 10 до 250 мкм, большинство из них сильнотрещиноватые вследствие вторичного преобразования. Встречаются индивиды с реликтами исходного магматического Na-Ca пирохлора (см. рис. 9, *a, б*). Это могут быть целые кристаллы, центр которых представлен исходным магматическим пирохлором, а кайма сформировалась за счет процессов замещения. А могут быть округлые фрагменты с тонкой вторичной каймой и утратившие кристаллографическую огранку. В последнем случае зерна находятся вместе с раковистыми осколками (см. рис. 9, *a*). Полностью преобразованные крупные кристаллы (> 200 мкм) сохраняют исходную форму за счет того, что образовавшиеся пустоты и трещины заполнены другими минералами, цементирующими отдельные части (см. рис. 9, *в, з*). В полостях развиваются самостоятельно или в ассоциации минералы группы крандаллита, пирит, халькопирит, сфалерит, галенит, ванадинит ( $Pb_3(VO_4)_3Cl$ ) и т.д. Кристаллы пирохлоров меньшего размера также трещиноватые, но в полостях редко наблюдаются отложения других минералов (см. рис. 9, *д, е*).

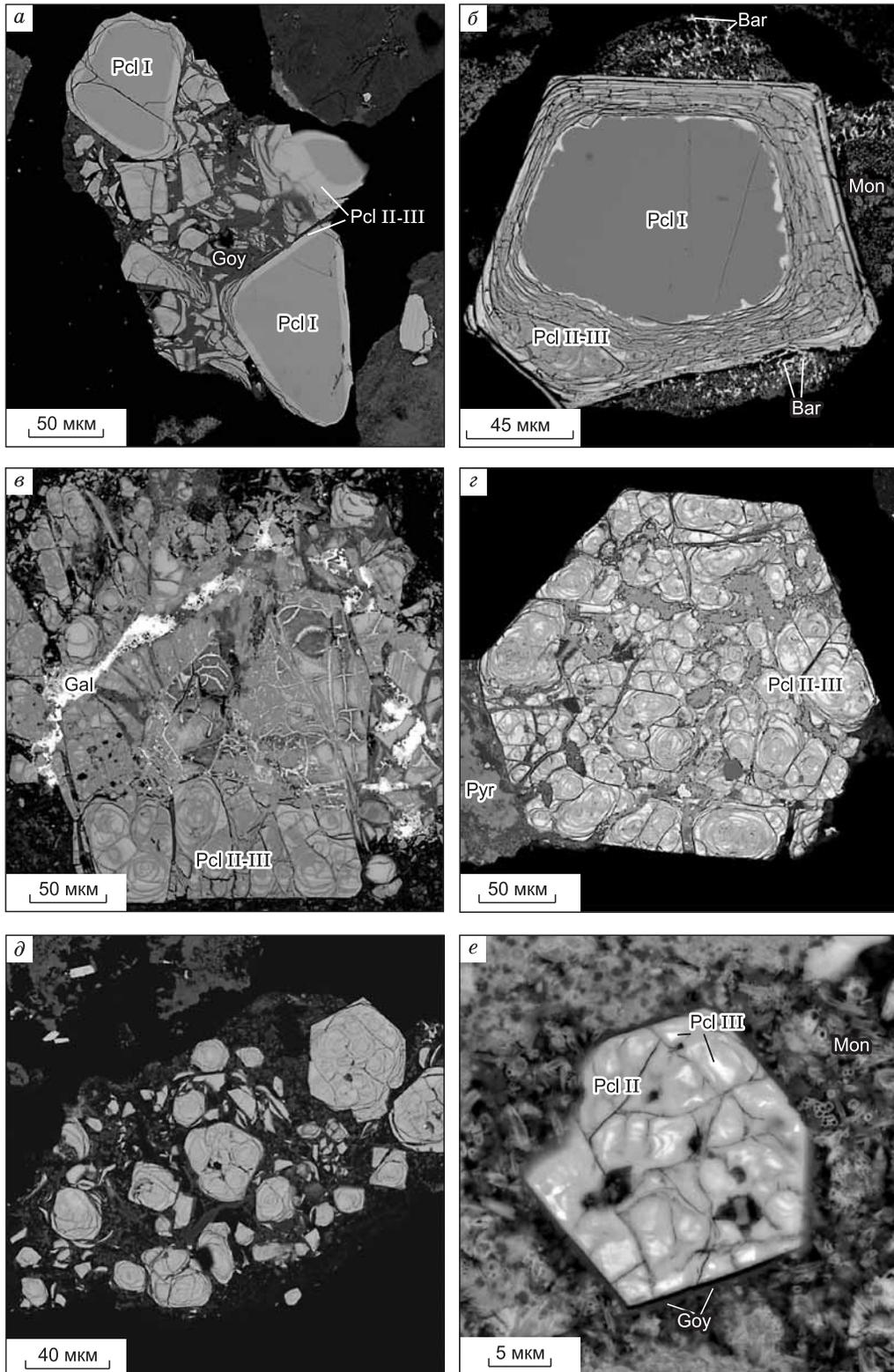
Во всех проанализированных образцах пирохлоров позицию *B* занимает главным образом Nb (54.2—67.9 мас. %  $Nb_2O_5$ , 1.65—1.97 ф.ед. (формульных единиц)). Незначительную конкуренцию ему составляет титан, его содержание достигает в некоторых индивидах 4 мас. %  $TiO_2$  (0.22 ф.ед.). Некоторые индивиды помимо титана содержат в заметных количествах цирконий (до 3.8 мас. %  $ZrO_2$ , 0.04—0.13 ф.ед.). Количество  $Fe_2O_3$  достигает в некоторых индивидах 1.8 мас. %. Содержание  $SiO_2$  не превышает 0.4 мас. %, а, как правило, составляет 0.2 мас. %. Тантал не был установлен ни в одном из проанализированных индивидов пирохлора.

На основании преобладающего элемента в позиции *A* выделяются три разновидности минералов группы пирохлора. Пирохлор I — типичный магматический Ca-Na пирохлор (табл. 3), встречается в виде реликтовых участков в сравнительно крупных кристаллах (см. рис. 9, *б*) или их фрагментах (см. рис. 9, *a*). Содержание  $Na_2O$  в минерале незначительно превышает 7 мас. %, что соответствует 0.88—0.89 ф.ед., CaO составляет около 10.8 мас. % (0.73—0.75 ф.ед.). Только в этой разновидности пирохлора наблюдается значительное содержание LREE,  $Ce_2O_3$  достигает 8.29 мас. %, LREE составляет 0.26 ф.ед. (см. табл. 3). Вакантными остаются только 0.11 ф.ед. Позиция *Y* почти полностью занята фтором. Согласно классификации [Atencio et al., 2010], минерал следует называть флюорнатрипирохлором (fluornatropyrochlore).

Пирохлор II и пирохлор III находятся в тесных сростаниях. Эти две разновидности формируют псевдоосцилляторную зональность в каймах вторичного замещения во всех наблюдаемых зернах (см. рис. 9). Местами зоны очень тонкие (< 0.5 мкм), что затрудняет анализ обеих. Допустив, что составы пирохлоров II и III в исследуемых зернах подобны, авторы проанализировали их в местах, где ширина зон приближалась к 1 мкм. В обоих пирохлорах позиция *A* почти наполовину вакантна, вторая часть занята главным образом стронцием, свинцом и барием в различных пропорциях, что и определяет разницу составов II и III (см. табл. 3).

В пирохлоре II содержание натрия и кальция достаточно высокое и за элементами сохраняется 0.31—0.50 и 0.12—0.46 ф.ед. соответственно (см. табл. 3). Доминирующим катионом или близким к натрию в позиции *A* является стронций (9.79—13.7 мас. %, 0.36—0.49 ф.ед.), остальные компоненты — BaO = 3.38—6.64 мас. % (Ba = 0.08—0.16 ф.ед.), PbO = 0.78—3.92 мас. % (Pb = 0.01—0.07 ф.ед.). На вакансию приходится 0.64—0.75 ф.ед. За редким исключением содержание фтора в позиции *Y* сохраняется значительным и составляет, как правило, не менее 0.6 ф.ед. Данную разновидность можно назвать бариостронциопирохлором, согласно номенклатуре [Hogarth, 1977], и флюростронциопирохлором, по [Atencio et al., 2010].

В пирохлоре III содержание натрия и кальция в позиции *A* ниже, чем в пирохлоре II, а вакансий больше. За натрием и кальцием сохраняется только 0.16—0.21 и 0.03—0.10 ф.ед. Наиболее высокое содержание в позиции *A* у свинца — PbO = 16.32—19.83 мас. % (Pb = 0.29—0.37 ф.ед.); SrO = 6.65—9.57 мас. % (Sr = 0.27—0.37 ф.ед.), BaO = 3.93—5.34 мас. % (Ba = 0.11—0.15 ф.ед.). Таким образом, количество стронция и свинца в формульных единицах почти равно. Количество фтора в пирохлоре III самое низкое и составляет в основном 0.47 ф.ед., в единичных случаях снижается до 0.18. Данную раз-



**Рис. 9.** Внутреннее строение кристаллов пирохлора из богатых руд северной части участка Буранный месторождения Томтор.

*a* — фрагменты кристаллов пирохлора I (Pcl I), в значительной степени и полностью замещенных пирохлором II и III (Pcl II и Pcl III) и сцементированных гоэцитом; *б* — кристалл пирохлора I с каймой замещения состава II и III среди монацита и барита (Bar); *в* — фрагмент кристалла пирохлора, полностью замещенный составами II и III и сцементированный более поздними сульфидами (галенит (Gal), пирит (Pyr)); *г* — кристалл пирохлора, полностью замещенный составами II и III и сцементированный минералами, развивающимися в трещинах (пирит, халькопирит, сфалерит, гоэцит); *д* — кристалл и фрагменты кристаллов пирохлора, полностью замещенные составами II и III; *е* — мелкие ограненные кристаллы пирохлора состава II и III среди монацита, гоэцита. Полированный аншлиф, сканирующий микроскоп, BSE.

Таблица 3. Химический состав минералов группы пироклора (I, II, III) богатых руд месторождения Томтор

Компонент	I	I	II	II	II	III	II	III	II	II	III	II	III
	1-1	1-2	1-3	2-1	3-1	3-2	4-1	4-2	5-1	6-1	6-2	7-1	7-2
Na <sub>2</sub> O, мас. %	7.28	7.01	4.06	3.26	2.83	1.39	2.70	1.62	1.74	3.19	1.48	2.48	1.13
CaO	10.87	10.84	4.06	2.70	2.15	0.94	1.68	1.41	6.31	4.09	0.59	4.18	0.34
SrO	Н.п.о.	Н.п.о.	9.79	13.07	12.71	9.00	12.22	9.57	10.64	11.52	6.65	10.84	7.12
BaO	»	»	3.38	6.35	6.10	3.93	6.14	4.34	5.73	6.64	4.81	4.82	5.34
PbO	»	»	1.75	1.17	2.56	18.08	3.92	16.32	1.64	0.78	19.83	1.59	18.68
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.77	8.26	1.85	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	1.12	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.95	0.93	Н.п.о.	»	»	»	»	»	0.77	»	»	»	»
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.99	0.68	»	»	»	»	»	»	Н.п.о.	»	»	»	»
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.92	1.26	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
ThO <sub>2</sub>	Н.п.о.	Н.п.о.	»	»	»	»	»	»	0.63	»	0.88	0.61	1.45
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	61.18	59.74	67.82	67.89	65.76	54.99	63.77	59.20	54.22	66.89	58.57	60.97	50.90
TiO <sub>2</sub>	3.64	3.47	Н.п.о.	Н.п.о.	2.19	3.97	0.83	3.12	2.99	2.57	2.50	2.49	2.47
ZrO <sub>2</sub>	Н.д.	1.69	3.20	Н.д.	Н.д.	1.30	3.38						
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.83	1.76	0.89	0.67	0.83	0.80	0.59	0.53	1.86	Н.п.о.	0.59	1.07	1.39
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Н.п.о.	0.23	0.94	»	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.						
F	4.59	4.84	3.42	3.50	3.16	2.10	3.26	2.22	3.48	4.25	2.11	2.4	0.77
Сумма	101.2	98.8	97.01	98.62	98.30	95.19	95.11	100.24	95.27	99.29	99.56	94.17	94.69

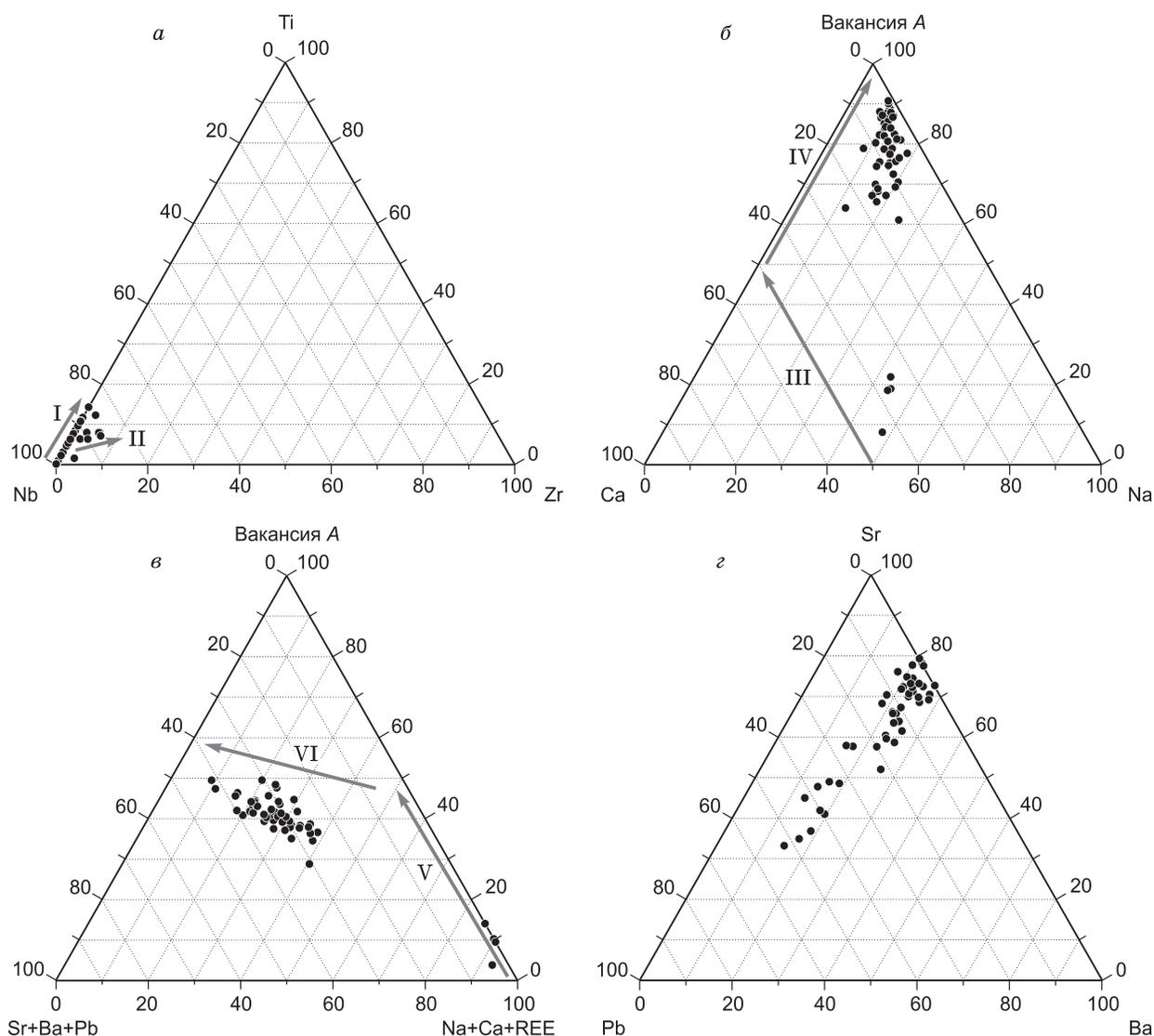
Структурная формула  $B(Nb + Ti + Zr + Fe + Al) = 2$

Na, ф.ед.	0.89	0.88	0.50	0.41	0.34	0.19	0.35	0.21	0.23	0.39	0.20	0.31	0.16
Ca	0.73	0.75	0.28	0.19	0.14	0.07	0.12	0.10	0.46	0.27	0.04	0.29	0.03
Sr	—	—	0.36	0.49	0.46	0.37	0.47	0.37	0.42	0.42	0.27	0.41	0.30
Ba	—	—	0.08	0.16	0.15	0.11	0.16	0.11	0.15	0.16	0.13	0.12	0.15
Pb	—	—	0.03	0.02	0.04	0.34	0.07	0.29	0.03	0.01	0.37	0.03	0.37
Ce	0.18	0.20	0.04	—	—	—	—	—	0.03	—	—	0.00	0.00
La	0.02	0.02	—	—	—	—	—	—	0.02	0.00	—	0.00	0.00
Pr	0.02	0.02	—	—	—	—	—	—	—	0.00	—	0.00	0.00
Nd	0.04	0.03	—	—	—	—	—	—	—	0.00	—	0.00	0.00
Th	—	—	—	—	—	—	—	—	0.01	0.00	0.01	0.01	0.02
Σ элементов <sub>A</sub>	1.89	1.89	1.30	1.26	1.14	1.08	1.18	1.07	1.33	1.25	1.03	1.17	1.03
Вакансия A	0.11	0.11	0.70	0.74	0.86	0.92	0.82	0.93	0.67	0.75	0.97	0.83	0.97
Nb	1.74	1.75	1.96	1.97	1.86	1.75	1.93	1.76	1.65	1.88	1.84	1.79	1.67
Ti	0.17	0.17	—	—	0.10	0.21	0.04	0.15	0.15	0.12	0.13	0.12	0.13
Zr	—	—	—	—	—	—	—	0.05	0.11	0.00	—	0.04	0.12
Fe	0.09	0.09	0.04	0.03	0.04	0.04	0.03	0.03	0.09	0.00	0.03	0.05	0.08
Al	—	—	—	—	—	—	—	0.02	0.07	0.00	—	0.00	0.00
Σ элементов <sub>B</sub>	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
F	0.91	0.99	0.69	0.71	0.62	0.47	0.69	0.46	0.74	0.84	0.46	0.49	0.18

Примечание. Здесь и далее: Н.п.о. — ниже предела обнаружения. Полу жирный шрифт (1—1) — первая цифра — № зерна, вторая — № спектра в нем. Время экспозиции 30 с.

ность можно назвать стронциоплюмбопироклором, согласно [Hogarth, 1977], или кеноплюмбопироклор (kenoplumbopyrochlore), по [Atencio et al., 2010]. Плюмбопироклоры описаны в щелочных породах Кольского полуострова [Chakhmouradian, Mitchell, 2002] и в карбонатах Анголы [Melgarejo et al., 2012], но содержания PbO (38 мас. %) в них намного превосходят наблюдаемое в пироклоре III руд массива Томтора. Не исключено, что реально мы видим чередование бариостронциопироклора и плюмбопироклора, и слишком тонкая зональность не позволяет их разделить аналитически.

Изменение соотношения основных элементов в позиции B в пироклорах из богатых руд северной части участка Буранный массива Томтор описывается двумя трендами (рис. 10, a): тренд I соответствует увеличению содержания титана и тренд II — увеличению содержания титана и циркония. Более



**Рис. 10. Составы пироксидов из богатых руд Томторского месторождения.**

*a* — изменение соотношения Nb, Ti и Zr в позиции B, тренды I, II — описание см. в тексте; *б* — сопоставление составов пироксидов с трендами переходных (гидротермальных постмагматических) (III) и вторичных (гипергенных) замещений [Lumpkin, Ewing, 1995; Nasraoui, Bilal, 2000]; *в* — сопоставление составов пироксидов с трендами замещений, рассмотренных для пироксидов карбонатитов массива Чивира как постмагматические (V) и гидротермальные (VI), приводящие к образованию стронциевого пироксидов [Melgarejo et al., 2012]; *г* — соотношение Sr, Ba и Pb в пироксидов.

подробные исследования магматических пироксидов массива Томтор могут прояснить, какие именно породы были источником обнаруженных разностей минерала.

Составы пироксидов Томторского массива на трехкомпонентной диаграмме Na—Ca—вакансия, показывающей соотношение в позиции A, не укладываются в тренды изменения состава магматического пироксидов, описываемые как переходные (тренд III, см. рис. 10, б) и вторичные (тренд IV, см. рис. 10, б) [Lumpkin, Ewing, 1995; Nasraoui, Bilal, 2000]. В каймах, образующихся по пироксидову в позиции A, сохраняется значительное содержание натрия, при том, что большая доля позиции A остается вакантной или занятой Sr, Pb и Ba. В каймах замещения по пироксидову Томторского месторождения соотношение бария и стронция сохраняется фактически постоянным, а изменяется соотношение стронция и свинца (см. рис. 10, г), что отражается в наблюдаемой зональности разновидностей II и III. Сопоставление составов с трендами, выделенными для пироксидов из карбонатитов массива Чивира (Tchivira, Ангола) [Melgarejo et al., 2012], показало большую сходимость (см. рис. 10, в), хотя облако составов и смещено к вершине Sr + Ba + Pb относительно тренда, образуемого на диаграмме пироксидову с преобладанием Sr, формирующим каймы замещения. Исходя из наблюдаемой минеральной ассоциации, авто-

ры определяют такое замещение, как происходящее в результате замещений, вызванных наложенными гидротермальными процессами [Melgarejo et al., 2012]. Не все авторы трактуют процессы, приводящие к образованию пирохлоров с преобладанием Sr и Pb в позиции *A*, одинаково, объясняя их появление гипергенными процессами [Williams et al., 1997; Nasraoui, Bilal, 2000]. Более обоснованной представляется точка зрения, рассматривающая такие замещения, как результат преобразования при гидротермальном воздействии [Chakhmouradian, Williams, 2004; Melgarejo et al., 2012]. Обе позиции вполне можно примирить, гидротермальный процесс вполне вероятен и в поверхностных условиях. Именно таким образом мы и объясняем замещения, наблюдаемые в пирохлорах богатых руд массива Томтор. Минеральная ассоциация, развивающаяся в полостях кристаллов пирохлора, также подтверждает наши предположения.

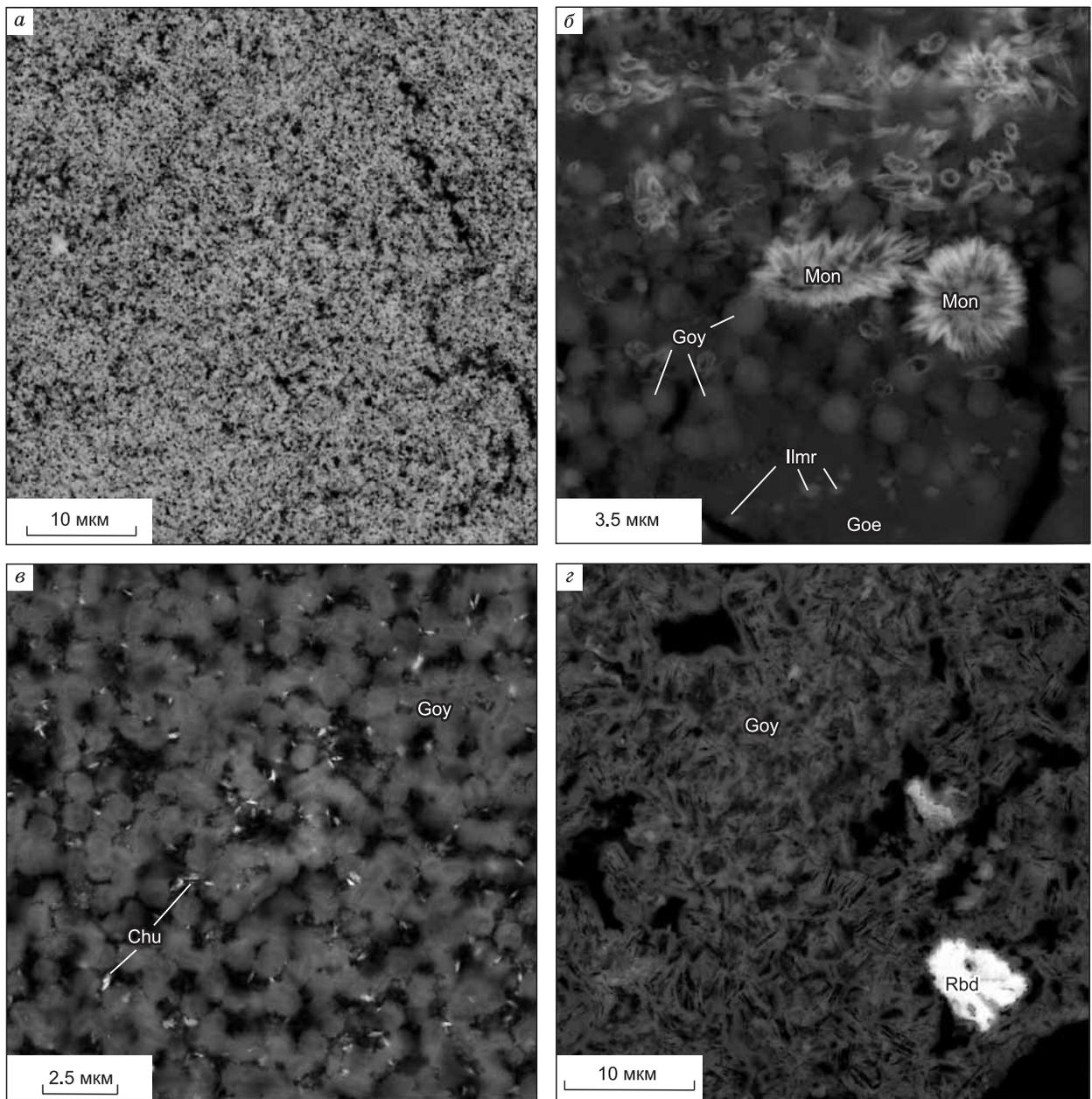
Кристаллов и фрагментов пирохлоров, полностью замещенных разностями II и III, больше, чем кристаллов и зерен с реликтами магматического пирохлора. Наличие частично замещенных кристаллов, в которых трещиноватые части не сцементированы более поздними минералами (см. рис. 9, б), указывает на то, что данные кристаллы не перемещались после замещения и не подвергались механическому разрушению, что не увязывается с представлением об их механическом переотложении. В то же время в общей массе наблюдается значительное количество изометричных фрагментов в ассоциации с раковистыми сколами (см. рис. 9, а, д), свидетельствующими о механическом разрушении частично или полностью замещенных кристаллов пирохлора.

**Минералы группы крадаллита** относятся к супергруппе алунита, характеризуются общей формулой  $AB_3(XO_4)_2(OH)_6$ , где *A* — это крупный катион ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ag^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $H_3O^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ce^{3+}$  и другие редкоземельные элементы (REE)). Позицию *B* занимают  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  или  $Zn^{2+}$ , а  $XO_4$  представляют  $PO_4^{3-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $AsO_4^{3-}$ , которые могут замещаться  $CO_3^{2-}$ ,  $SbO_4^{3-}$ ,  $CrO_4^{2-}$  и  $SiO_4^{2-}$  [Scott, 1987; Stoffregen, Alpers, 1987; Jambor, 2000; Dill, 2001]. Минералы с преобладанием  $SO_4$  составляют группу алунитаярозита. Фосфаты выделяются в группу крадаллита, в которую входят собственно крадаллит (crandallite,  $CaHA_3(PO_4)_2(OH)_6$ ), гоэцит (goyazite,  $SrHA_3(PO_4)_2(OH)_6$ ), горсейксит (gorceixite,  $BaHA_3(PO_4)_2(OH)_6$ ), плюмбогуммит (plumbogummite,  $PbHA_3(PO_4)_2(OH)_6$ ) и флоренсит (florencite,  $(REE)Al_3(PO_4)_2(OH)_6$ , -(Ce), -(La), -(Sm), -(Nd)). В позиции *A* между элементами наблюдаются непрерывные ряды смесимости. Минералы группы крадаллита распространены очень широко и формируются в различных геологических обстановках и условиях: постмагматических, гидротермальных, диагенетических, корях выветривания и зонах окисления [Dill, 2001].

В богатых рудах из северной части участка Буранный минералы группы крадаллита редко представлены мономинеральными агрегатами (рис. 11, а), главным образом они находятся в тесной ассоциации с другими минералами (см. рис. 11, б—д). В большинстве случаев встречаются в виде колломорфных выделений в полиминеральном дисперсном слоистом материале, где слои представлены преимущественно гетитом либо монацитом-(Ce) (см. рис. 8, б; 11, б). Минералы распространены в слоях, сложенных как гетитом, так и монацитом-(Ce). Выделения минералов группы крадаллита имеют форму, близкую к шару, диаметром около 0.7 мкм. Минералы группы крадаллита можно наблюдать в тесной ассоциации с Ti-Nb минералом (предположительно ильменорутилом) и Y-фосфатом (предположительно черчитом) (см. рис. 11, в). Иногда они формируют псевдоморфозы облекания вокруг кристаллов пирохлора (см. рис. 9, е) или заполняют трещины в минерале (см. рис. 9, б, в), где развиваются самостоятельно или в виде включений в более поздних сульфидах (см. рис. 9, б). В редких случаях встречаются структуры замещения, выполненные минералами группы крадаллита по другим минералам (см. рис. 11, г). Среди таких псевдоморфоз установлено корродированное зерно, по результатам анализа оказавшееся рабдофаном  $(Ce,La)PO_4 \cdot (H_2O)$ , вероятнее всего, заместившим монацит (см. рис. 11, г).

Получение достоверной информации о химическом составе минералов группы крадаллита оказалось сложной задачей. Размер отдельных зерен очень мал. Мономинеральные скопления встречаются редко, и они крайне пористые (см. рис. 11, а). Минералы группы крадаллита, как правило, находятся в тесном срастании с другими минералами. Тем не менее удалось выделить некоторое количество анализов, максимально соответствующих составу минерала группы крадаллита (табл. 4). В единичных «зернах» наблюдаются примеси (мас. %) Mn (до 0.09), Ti (до 2.71), V (до 1), Nb (до 2.37), Zr (до 1), Na (до 0.55), Y (до 3.78), Pb (до 1.78), Sc (до 0.05). В расчет формулы перечисленные элементы не вошли, поскольку нельзя полностью исключить того, что присутствие большинства из этих элементов объясняется тесной ассоциацией с минералами Ti, Nb, Zr и т.д. микро- или наноразмера или сорбционными процессами. В результате сложности анализа и присутствия  $(OH)_n$  хорошую сумму удавалось получить редко, по этой причине обсуждаются формульные единицы, а не массовые проценты элементов в минерале.

В позиции *X* во всех проанализированных случаях фосфор резко преобладает над серой (см. табл. 4) и составляет от 1.95 до 2.00 ф.ед. В позиции *B* во всех проанализированных случаях алюминий преобладает над железом, содержание последнего может составлять от 0.07 до 0.47 ф.ед. (см. табл. 4).



**Рис. 11. Минералы группы крандаллита из богатых руд месторождения Томтор.**

*а* — сплошное поле гояцита; *б* — шарообразные выделения гояцита в слоистой текстуре, сложенной гетитом (Goe) и монацитом, светлое в гетите Ti-Nb минерал, предположительно ильменорутил (Ilmr); *в* — гояцит с Y-фосфатом, предположительно черчитом  $YPO_4 \cdot 2H_2O$  (churchitey, Chu); *з* — структуры замещения гояцитом более ранних минералов с корродированными зернами псевдоморфоз рабдофана  $(Ce,La)PO_4 \cdot (H_4O)$  (Rbd) по монациту. Полированный аншлиф, сканирующий микроскоп, BSE.

В позиции *A* большая доля принадлежит стронцию. Доля гояцитового минала колеблется от 21 до 52 %, составляя в среднем 36.5 % (см. рис. 12, табл. 4). В 29 анализах из 38 в исследуемых нами образцах преобладает гояцитовый минал. Второй по значимости минал — флоренситовый, содержание которого колеблется от 17 до 38 % и в среднем составляет 26.5 % (см. рис. 12). Флоренситовый минал преобладает только в 4 случаях из 38. Третий минал по значимости в минерале — собственно крандаллитовый, его содержание изменяется от 7.7 до 34.5 % при среднем 22.7 % (см. табл. 4). В 5 случаях их 38 крандаллитовая составляющая является доминирующей. Наименее значимым является горсейскитовый минал, доля которого колеблется от 8 до 19 % при среднем 14 % (см. рис. 12). Эти результаты позволяют далее именовать минерал гояцитом, что подтверждается результатами рентгенофазового исследования. Содержание фтора в некоторых образцах достигало 1 ф.ед. (см. табл. 4).

Таблица 4. Химический состав минералов группы крадаллита богатых руд месторождения Томтор

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Время экспозиции, с									
	30	30	30	30	30	30	30	30	150	150
CaO, мас. %	1.86	1.62	0.90	0.91	2.27	2.27	2.28	3.22	2.69	2.83
SrO	7.00	7.78	8.62	9.22	7.83	7.05	7.52	7.24	7.04	6.67
BaO	3.54	4.08	5.44	5.39	5.37	3.80	3.94	4.52	3.78	3.63
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.66	4.87	6.41	5.91	2.93	2.58	4.30	3.44	4.90	4.33
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.82	3.72	4.23	4.00	2.19	2.12	5.32	2.65	5.21	2.79
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	0.74	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	0.34	0.29
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.40	0.99	0.84	0.76	Н.п.о.	0.63	0.82	0.72	1.03	0.91
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26.05	25.69	28.45	28.16	25.88	24.46	27.32	27.66	31.14	26.74
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.06	4.69	1.62	1.10	4.20	6.42	2.13	3.22	2.27	3.32
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	23.35	24.86	26.35	27.02	25.18	23.56	26.88	26.64	28.07	25.62
SiO <sub>2</sub>	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	0.50	Н.п.о.	0.37	0.50
SO <sub>3</sub>	0.43	0.33	»	»	0.65	0.70	Н.п.о.	»	Н.п.о.	Н.п.о.
F	Н.п.о.	Н.п.о.	1.26	»	Н.п.о.	2.82	»	2.28	2.46	3.51
Сумма	72.17	78.63	84.12	83.21	76.50	76.41	81.01	81.59	89.30	81.14

Структурная формула X (P + S + Si) = 2

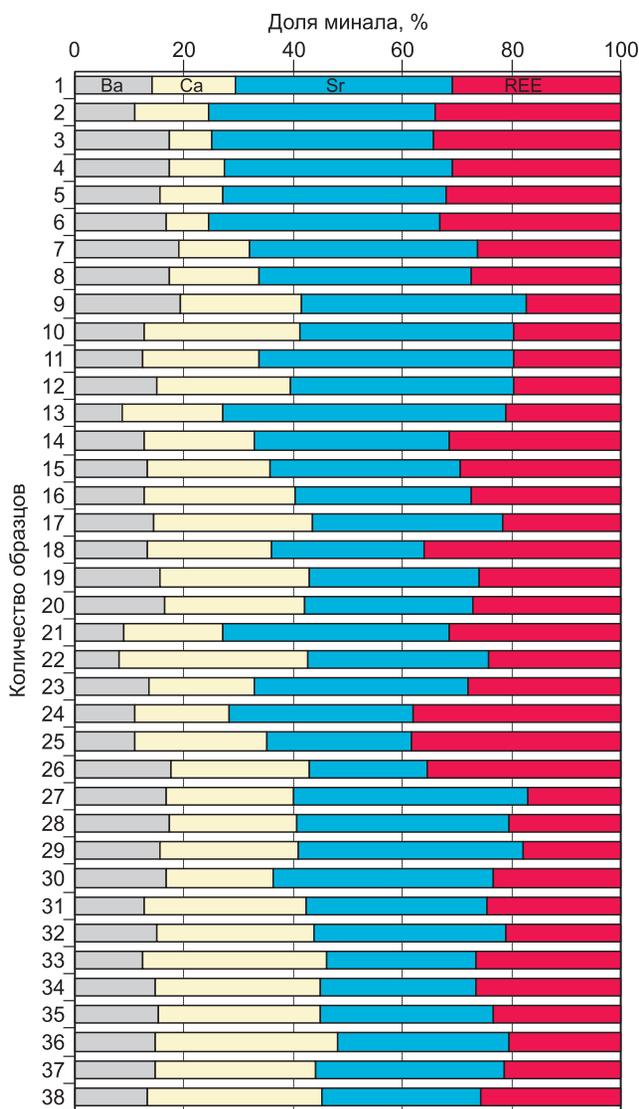
Ca, ф.ед.	0.20	0.16	0.09	0.09	0.22	0.24	0.21	0.31	0.24	0.27
Sr	0.40	0.42	0.45	0.47	0.42	0.40	0.38	0.37	0.34	0.35
Ba	0.14	0.15	0.19	0.18	0.19	0.15	0.13	0.16	0.12	0.13
Ce	0.17	0.17	0.21	0.19	0.10	0.09	0.14	0.11	0.15	0.14
La	0.07	0.13	0.14	0.13	0.07	0.08	0.17	0.09	0.16	0.09
Pr	—	—	—	0.02	—	—	—	—	0.01	0.01
Nd	0.05	0.03	0.03	0.02	—	0.02	0.03	0.02	0.03	0.03
Al	3.01	2.80	2.96	2.86	2.75	2.77	2.73	2.85	2.99	2.80
Fe	0.15	0.33	0.11	0.07	0.29	0.47	0.14	0.21	0.14	0.23
P	1.97	1.98	2.00	2.00	1.96	1.95	1.96	2.00	1.97	1.96
Si	—	—	—	—	—	—	0.04	—	0.03	0.04
S	0.03	0.02	—	—	0.04	0.05	—	—	—	—
F	—	—	0.36	—	—	0.87	—	0.73	0.64	1.00
Крадаллит, %	19.3	15.3	7.8	7.7	22.2	24.4	20.1	28.94	22.76	26.64
Гояцит	39.3	39.7	40.7	42.4	41.4	41.1	35.8	35.23	32.27	34.03
Горсейксит	13.4	14.1	17.3	16.7	19.2	14.9	12.7	14.87	11.73	12.51
Флоренсит	27.9	30.9	34.2	33.1	17.2	19.6	31.4	20.96	33.24	26.82

Примечание. 1 — см. рис. 11, а; 3, 4 — см. рис. 11, г.

Форма выделения гоаяцита указывает на его гипергенное осадочное происхождение, детали этого процесса (гидротермально-осадочный или биогенно-осадочный) будут обсуждаться в заключительной части статьи.

**Группа монацита.** Монацит — фосфат редкоземельных элементов, преимущественно легких (LREE, La-Gd)(PO<sub>4</sub>). В зависимости от преобладания одного из элементов выделяют монацит-Ce, -La, -Nd, -Sm. Поскольку минералы группы монацита являются геологически и экономически значимыми, о них на данный момент написано огромное количество работ и литературных обзоров [Rosenblum, Mosier, 1983; Mariano, 1989; Smith, Barreiro, 1990; Ni et al., 1995; Spear, Pyle, 2002]. Минералы очень распространены в различных горных породах и благодаря высокому содержанию U и Th в качестве изоморфной примеси широко используются для U/Pb и Th/Pb датирования геологических событий [Parrish, 1990; Montel et al., 1996; Harrison et al., 2002; Williams et al., 2007; Catlos, 2013]. Промышленные концентрации монацитов в качестве породообразующих минералов известны в щелочных породах и карбонатах.

В связи с устойчивостью к выветриванию известны значительные россыпные скопления монацитов [Overstreet, 1967; Rosenblum, Mosier, 1983; Nash, 1984; Dill et al., 2012]. Минералы группы монацита также формируются в гидротермальных жилах и гидротермально измененных породах. Гипергенные (supergene) монациты встречены в латеритных корах выветривания карбонатов, где образуют значи-



**Рис. 12. Состав минералов группы крандаллита из богатых руд северной части участка Буранный массива Томтор.**

Ba — доля горсейкситового минала  $BaAl_3(PO_4)_2(OH)_6$ , Ca — доля крандалллитового минала  $CaAl_3(PO_4)_2(OH)_6$ , Sr — доля голяцитового минала  $SrAl_3(PO_4)_2(OH)_6$ , REE — доля флоренситового минала  $(REE)Al_3(PO_4)_2(OH)_6$ .

тельные промышленные скопления [Mariano, 1989], в частности, на массивах: гора Уэлд (Mt. Weld, Австралия) [Lottermoser, 1988], Араша и Каталао (Araxá and Catalão I, Бразилия) [Mariano, 1989; De Toledo et al., 2004], щелочном комплексе Полос дэ Кальдас (Polos de Caldas, Бразилия) [Waber, 1992], Мрима-Хилл (Mrima Hill, Кения) [McKie, 1962; Onuonga, Bowden, 2000, Castor, Hedrick, 2006], Мабоуни (Mabouni, Габбон, Африка) [Mariano, Mariano, 2012]. Гипергенные монациты обнаружены в виде землистых агрегатов, сложенных идиоморфными кристаллами размером от 1 до 10 мкм [Mariano, 1989; Wabe, 1992]. Описанные геологические ситуации и минерало-геохимические особенности во многом схожи с наблюдаемыми на Томторском массиве.

В северной части участка Буранный установлен монацит-Се, его выделения имеют весьма характерный облик. Повсеместно наблюдаются агрегаты, состоящие из полых калиброванных трубочек длиной 800—1200 нм и в диаметре 300 нм (рис. 13). Наиболее часто распространены красивые сферолитоподобные агрегаты, напоминающие биоморфные образования, в которых монацитовые трубочки расходятся из общего центра (см. рис. 13, в) или образуют кольцо с поллой сердцевинной (см. рис. 13, б, з). Реже монацит-

товые трубочки по тому же принципу обрастают пластины или иглы несохранившегося объекта (см. рис. 13, д). На некоторых участках трубки ориентированы в одном направлении (см. рис. 13, е), на других расположены хаотично (см. рис. 13, з, и). Иногда трубочки обрастают фрагменты неправильной формы, также сложенные фосфатом редких земель (см. рис. 13, з). Толщина стенок у трубок различается: в одних случаях они очень тонкие, из-за чего агрегат выглядит воздушным (см. рис. 13, б, и); в других — более толстые (см. рис. 13, з, д, э); редко встречаются скопления трубок большой толщины, формируя агрегаты, которые выглядят как сплошная масса (см. рис. 13, з). На рис. 13, з представлены агрегаты, у них внутренняя часть трубки более толстая, что выглядит как более плотное кольцо внутри ажурного, придавая агрегату полное сходство с цветком.

Среди всего этого разнообразия «трубочковых» агрегатов редко встречаются выделения монацита-Се иной формы. Был установлен агрегат, в котором можно различить отдельные короткопризматические зерна от 200 до 500 нм в длину (см. рис. 13, и). Порой формы выделения монацита-Се представлены совсем экзотическими зональными микровыделениями (см. рис. 13, к) или овальными выделениями. На рис. 11, з показано корродированное зерно, судя по результатам анализа, представленное рабдофаном (rhabdophane  $(Ce,La)PO_4 \cdot H_2O$ ). Внешний вид зерна и ассоциация с агрегатом голяцита, замещающего неизвестный минерал, позволяют высказать предположение, что это монацит, замещенный рабдофаном.

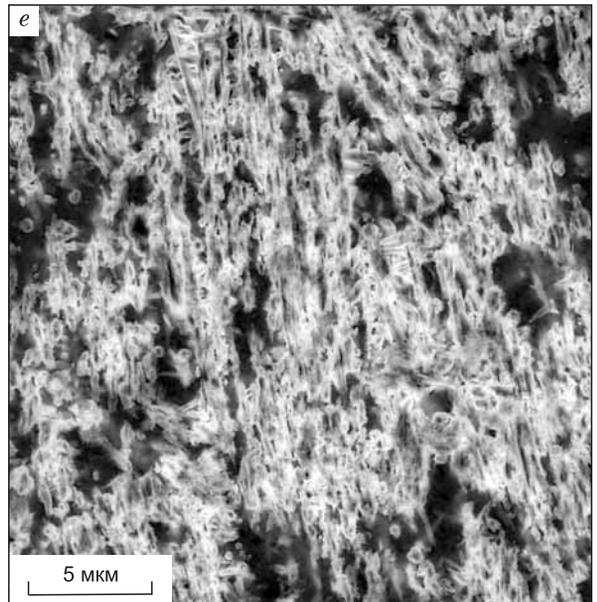
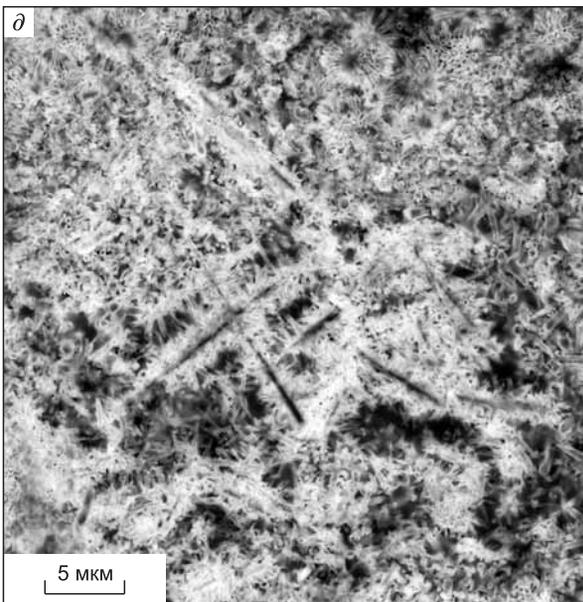
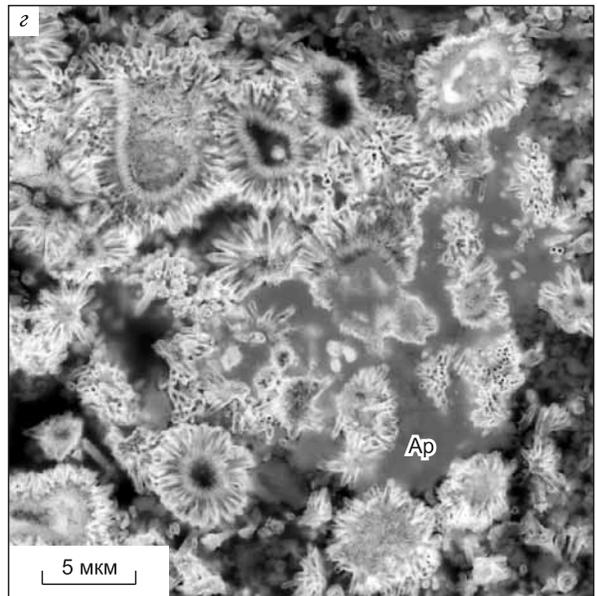
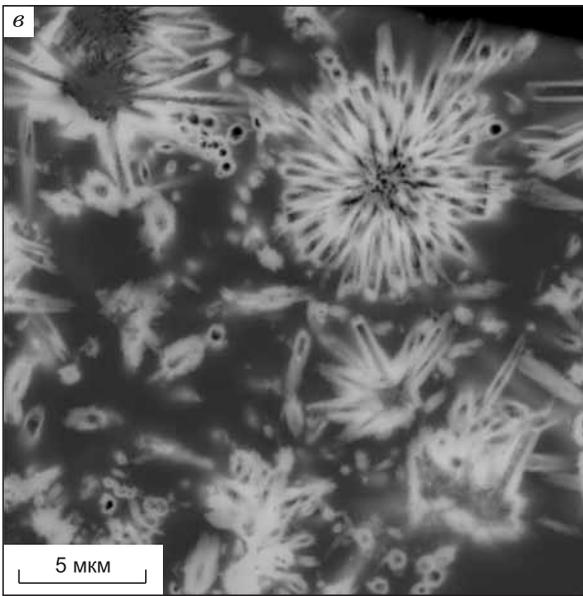
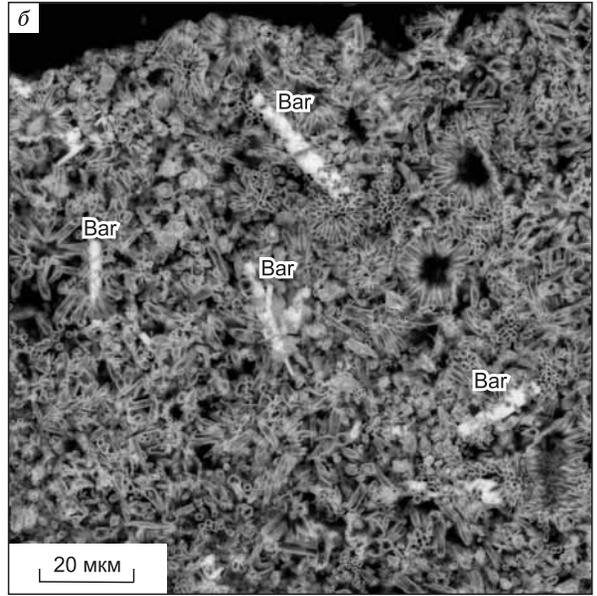
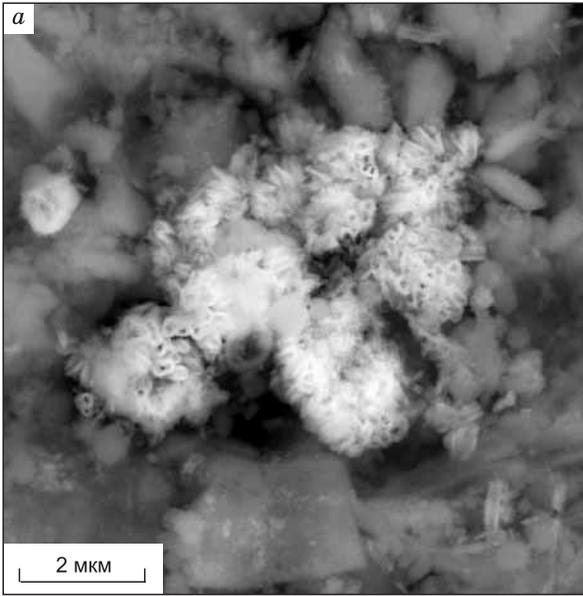
Анализ состава монацита-Се в столь неоднородных пористых агрегатах крайне затруднителен. Но в конечном счете удалось выявить несколько участков с максимально плотной структурой и получить удовлетворительные результаты (табл. 5). Содержание  $Ce_2O_3$  колеблется от 26 до 31 мас. %, что составляет от 0.36 до 0.4 ф.ед. Се (см. табл. 5). Содержание  $La_2O_3$  варьирует от 12.4 до 20.95 мас. % (0.16—

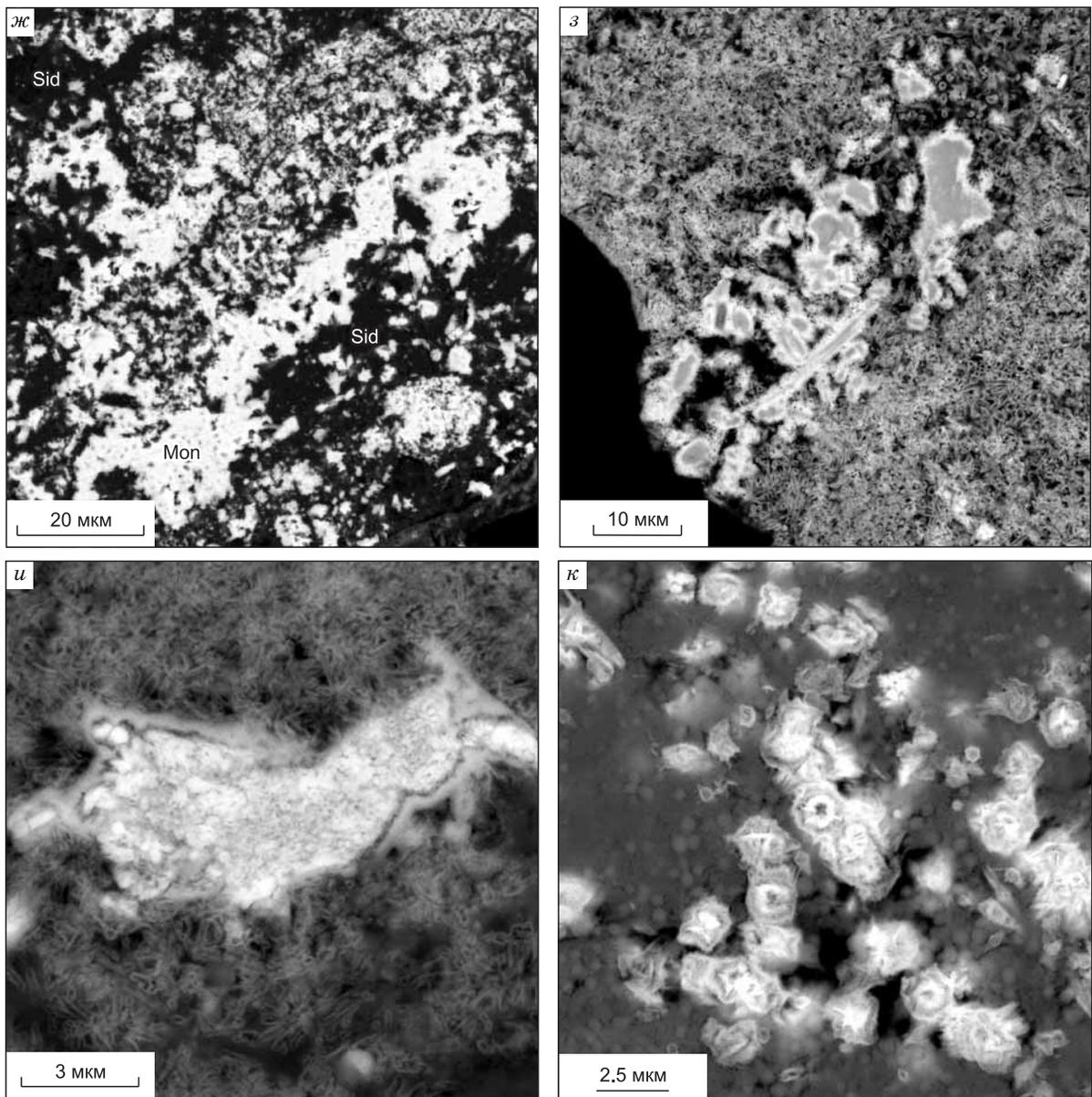
0.27 ф.ед. La). Достаточно высокое содержание  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (4.58—9.83 мас. %), что обеспечивает Nd от 0.06 до 0.13 ф.ед. Содержание оксидов других редкоземельных элементов менее 0.7 мас. %, а часто и ниже предела обнаружения (см. табл. 5). Следует отметить, что при увеличении времени набора спектра до 150 с в отдельных зернах установлено заметное содержание  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  — до 0.25 мас. %. Содержание Th в монаците не постоянно, как правило, ниже предела обнаружения, но местами достигает 1 мас. %. Помимо редкоземельных элементов при анализе минерала устанавливаются Ca, Ba, Sr, Fe, Al, Ti и Si (см. табл. 5). Примесь серы в минерале очень незначительная и не превышает 0.75 мас. %. Часто устанавливается примесь фтора до 1 мас. %.

Таблица 5. Состав монацита-Ce и рабдофана из богатых руд месторождения Томтор

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8
	Время экспозиции, с							
	30	30	150	150	150	30	150	30
$\text{SiO}_2$	Н.п.о.	Н.п.о.	0.39	0.30	0.22	0.50	0.37	0.51
$\text{TiO}_2$	»	»	0.25	Н.п.о.	0.52	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.
$\text{Al}_2\text{O}_3$	»	»	0.12	0.13	0.42	1.77	0.13	2.72
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1.77	1.39	1.02	0.80	0.73	1.87	0.66	Н.п.о.
CaO	3.71	3.96	4.28	3.97	2.73	2.46	1.39	1.29
BaO	1.36	1.38	Н.п.о.	1.32	Н.п.о.	1.83	0.60	1.02
SrO	1.14	1.25	1.43	1.10	1.58	1.64	2.20	2.53
$\text{Ce}_2\text{O}_3$	31.19	26.33	31.96	26.75	26.46	22.55	30.98	27.99
$\text{La}_2\text{O}_3$	14.07	17.46	12.42	20.95	13.39	15.07	16.44	12.35
$\text{Pr}_2\text{O}_3$	2.19	2.62	1.88	1.65	2.31	2.34	3.19	2.49
$\text{Nd}_2\text{O}_3$	6.81	8.58	6.03	4.58	7.14	8.05	9.83	8.48
$\text{Sm}_2\text{O}_3$	Н.п.о.	Н.п.о.	0.27	0.48	0.64	Н.п.о.	0.46	Н.п.о.
$\text{Eu}_2\text{O}_3$	»	»	Н.п.о.	0.25	Н.п.о.	»	Н.п.о.	»
$\text{Gd}_2\text{O}_3$	»	»	»	0.41	0.68	»	»	»
$\text{Tb}_2\text{O}_3$	»	»	»	0.37	0.46	»	»	»
$\text{Dy}_2\text{O}_3$	»	»	»	0.31	0.56	»	»	»
$\text{ThO}_2$	»	»	»	Н.п.о.	0.18	»	1.02	0.84
$\text{P}_2\text{O}_5$	28.62	28.18	28.99	28.51	27.91	26.56	32.35	27.38
$\text{SO}_3$	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	0.13	0.25	0.75	0.25	Н.п.о.
F	»	1.05	0.27	0.77	Н.п.о.	0.68	0.46	»
Сумма	90.9	91.2	89.5	92.8	86.9	85.9	99.9	86.6
	Структурная формула O-4							
Si, ф.ед.	—	—	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02
Ti	—	—	0.01	—	0.02	—	—	—
Al	—	—	0.005	0.01	0.02	0.09	0.01	0.14
Fe	0.05	0.04	0.03	0.02	0.02	0.06	0.02	—
Ca	0.16	0.18	0.16	0.17	0.12	0.12	0.05	0.06
Ba	0.02	0.02	—	0.02	—	0.03	0.01	0.02
Sr	0.03	0.03	0.03	0.02	0.04	0.04	0.05	0.06
Ce	0.46	0.40	0.40	0.38	0.38	0.36	0.40	0.43
La	0.21	0.27	0.16	0.30	0.19	0.24	0.21	0.19
Pr	0.03	0.04	0.02	0.02	0.03	0.04	0.04	0.04
Nd	0.10	0.13	0.07	0.06	0.10	0.13	0.12	0.13
Sm	—	—	0.003	0.003	0.01	—	0.01	—
Eu	—	—	—	0.00	—	—	—	—
Gd	—	—	—	0.005	0.009	—	—	—
Tb	—	—	—	0.005	0.006	—	—	—
Dy	—	—	—	0.004	0.007	—	—	—
Th	—	—	—	—	0.002	—	0.01	0.01
P	0.98	1.00	0.84	0.94	0.93	0.98	0.97	0.98
S	—	—	—	0.004	0.01	0.02	0.01	—
F	—	0.14	0.03	0.10	—	0.09	0.05	—

Примечание. 1 — см. рис. 13, в; 4 — см. рис. 13, ж; 5 — см. рис. 13, з; 6 — см. рис. 13, г; 7 — см. рис. 13, и; 8 — см. рис. 10, г. 1—7 — монацит-Ce, 8 — рабдофан.





**Рис. 13. Формы монацита в рудах северной части участка Буранный:**

*a* — агрегат, сложенный полыми трубочками монацита; *b* — метакристаллы барита в монацитовом агрегате трубочек; *c* — агрегат трубочек монацита, расходящихся из центра; *d* — агрегат трубочек монацита неодинаковой толщины, сцементированный апатитом (Ap); *e* — трубочки монацита обрастают несохранившийся объект пластинчатой формы; *e* — агрегат из трубок монацита, ориентированных в одном направлении; *ж* — трубки монацита с настолько толстыми стенками, что агрегат выглядит почти сплошным в ассоциации с сидеритом (Sid); *з* — толстые трубки монацита обрастают фосфат редких земель; *и* — агрегат монацита, сложенный короткопризматическими зернами среди ажурного агрегата из трубок монацита; *к* — сложные зональные выделения монацита. Фото — сканирующий микроскоп BSE, *a* — неполированный образец, остальные — аншлифы.

Выявленные формы монацита-Ce хорошо сопоставляются с бактериоморфными структурами, сложенными фосфатами редких земель, полученными в лабораторных экспериментах по осаждению лантана и церия микроорганизмами (рис. 14) [Mullen et al., 1989; Langley, Beveridge, 1999; Kazy et al., 2006; Jiang et al., 2010]. Предположение о том, что данные трубки являются чехлами по клеткам микроорганизмов, определило дальнейшее направление исследований.

Для выявления деталей морфологии монацитовых трубок применяли метод просвечивающей электронной микроскопии. Исследования образцов, приготовленных без ультразвукового диспергатора, показали, что трубки представляют собой сложный агрегат (рис. 15). Короткопризматические, коротко-столбчатые изометричные зерна монацита-Ce, в длину достигающие не более 50 нм, незаконмерно

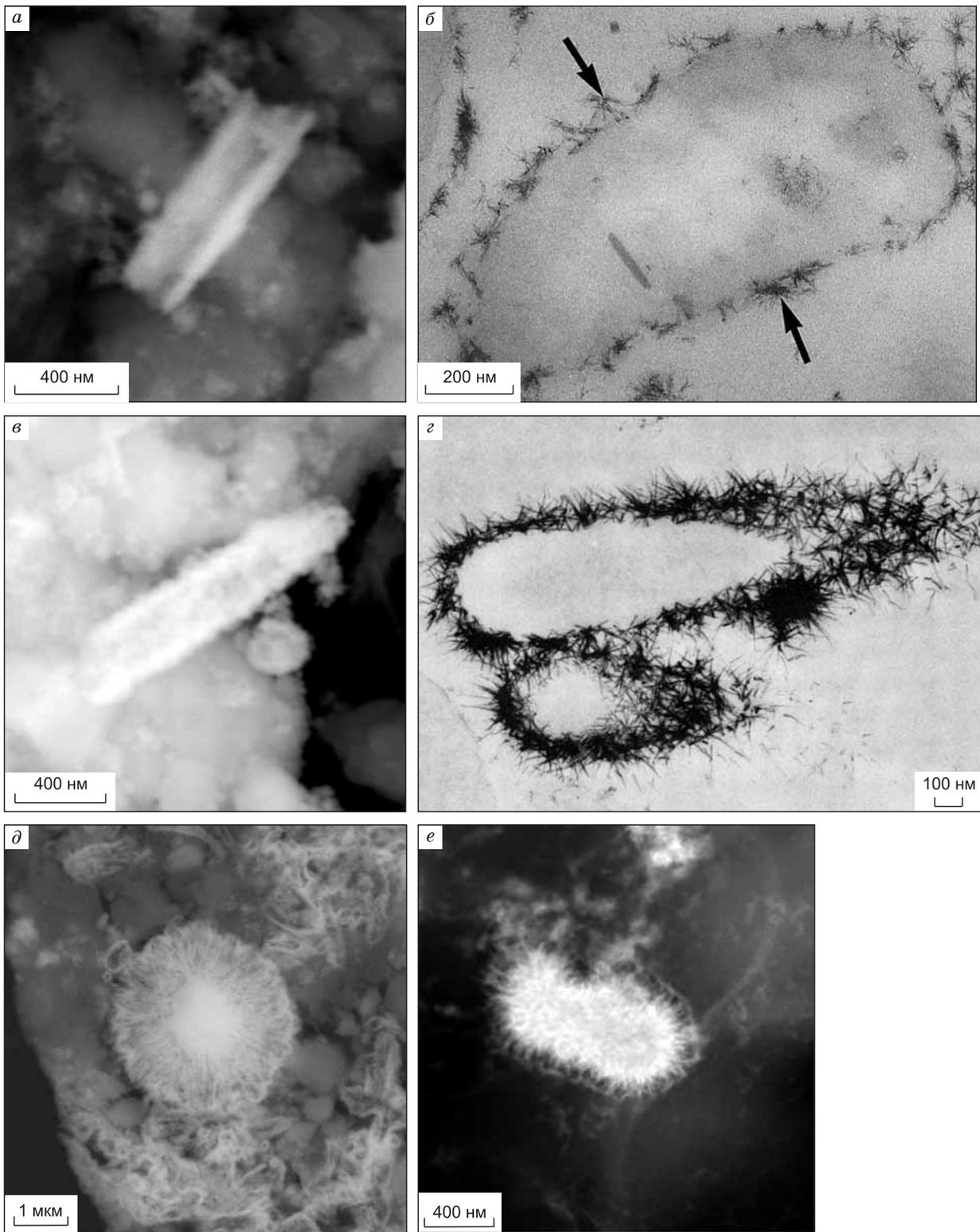
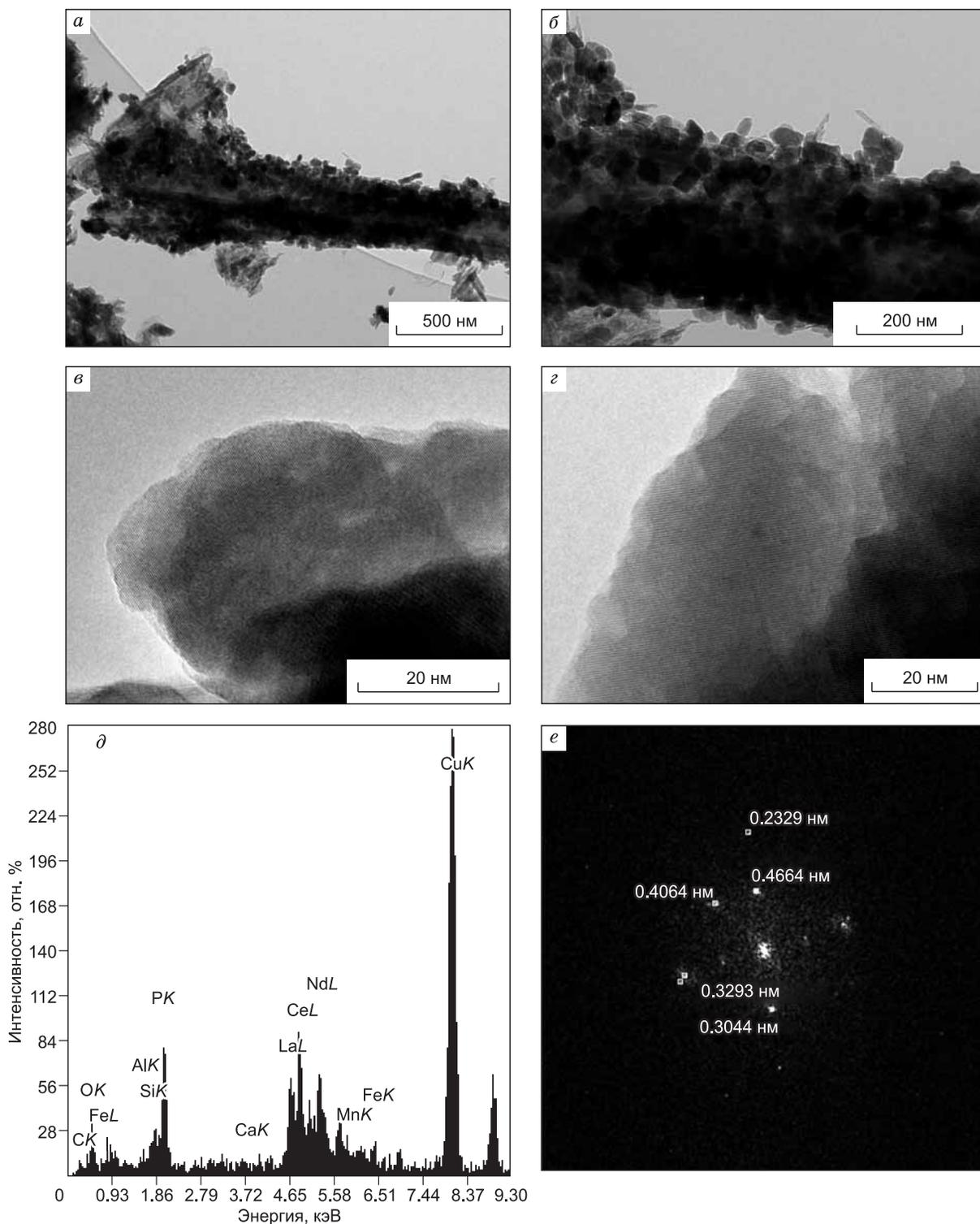


Рис. 14. Сравнение формы выделения монацита богатых руд Буранного участка Томторского месторождения (а, в, д) с псевдоморфозами облекания фосфата лантана по клеткам *Pseudomonas aeruginosa*, полученными при экспериментальном лабораторном исследовании (б, з), и агрегатом фосфата церия, образовавшимся при осаждении церия бактериями *Saccharomyces cerevisiae* (е).

б — [Langley, Beveridge, 1999]; з — [Mullen et al., 1989]; е — [Jiang et al., 2010].

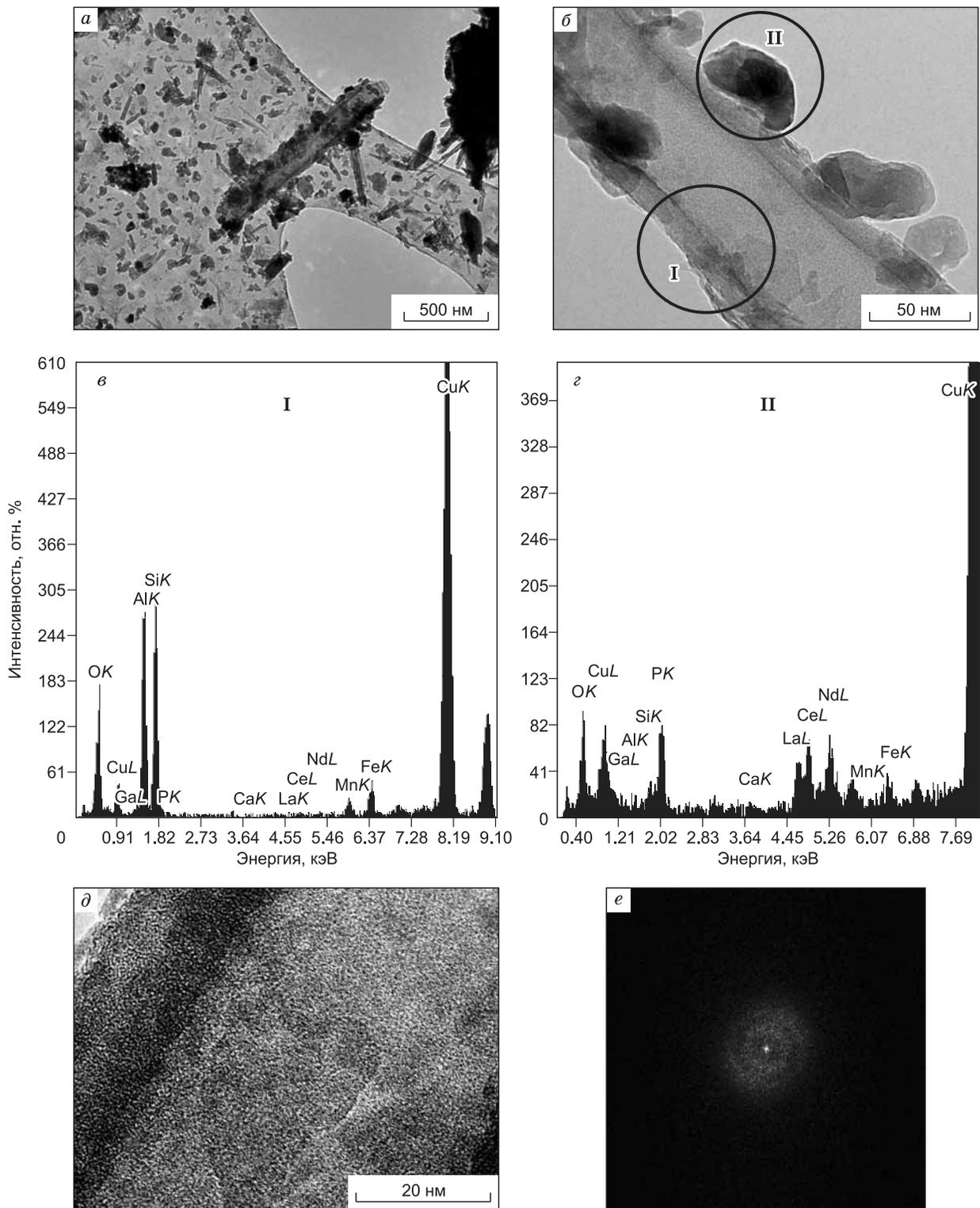


**Рис. 15. Нанокристаллы монацита хаотично покрывают трубку, сложенную другим минералом.**

*a, б* — изображение агрегата при различном увеличении; *в, г* — отдельные зерна монацита; *д* — спектр EDX частицы монацита, *е* — FFT-изображение (Фурье), сделанное со снимка 15 г, набор межплоскостных расстояний соответствует монациту-Ce ((Ce, La, Nd)PO<sub>4</sub>). Снимки ПЭМ.

расположены на трубке другого состава (см. рис. 15). Чтобы подробнее изучить состав трубки образцы были нанесены на подложку с использованием ультразвукового диспергатора.

В результате ультразвукового воздействия зерна монацита легко отделились от трубок, которые представляют собой силикат алюминия с примесью железа и марганца (рис. 16, *a, б*). Содержание алю-



**Рис. 16. Трубка силиката алюминия (галлузит) составляет основу агрегата нанокристаллов монацита.**

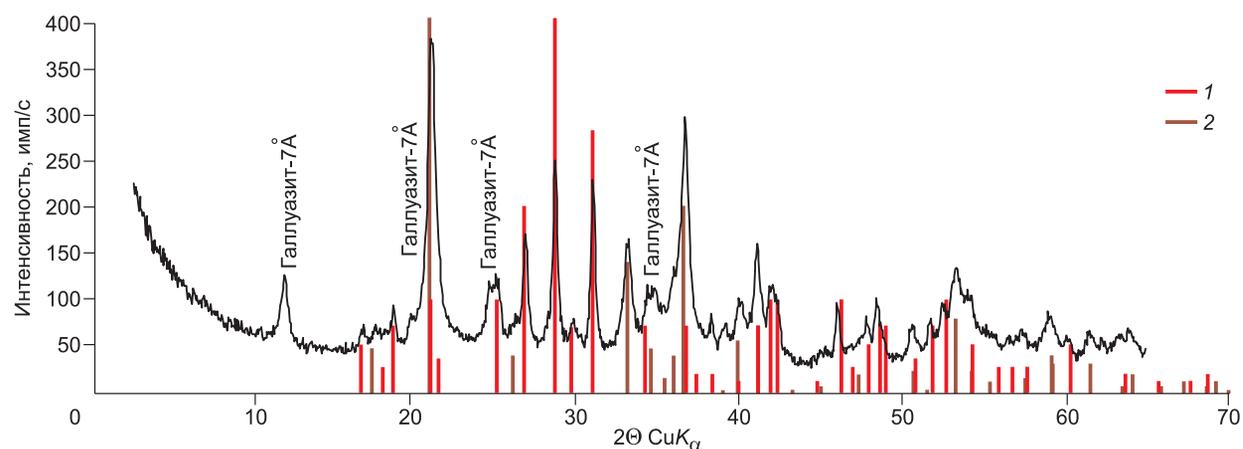
*a, б* — изображение трубки при различном увеличении; *в* — спектр EDX, сделанный в зоне I микроснимка 16, *б*, иллюстрирующий химический состав трубки, *з* — спектр EDX, сделанный в зоне II микроснимка 16, *б*, иллюстрирующий химический состав монацита, *д* — микроструктура минерала, иллюстрирующая его аморфное состояние, *е* — FFT — изображение, сделанное с микроснимка 16, *д*. Снимки ПЭМ.

миния и кремния в минерале оказалось равным (см. рис. 16, в). По данным просвечивающей микроскопии, минерал имел аморфную структуру (см. рис. 16, е). Набор минералов, состоящих только из алюминия и кремния, не так уж и велик, а глядя на форму выделения, сразу возникало предположение, что основу для трубчатых агрегатов монацита-Се составляет галлуазит.

Для дальнейшей идентификации минерала был использован рентгенофазовый анализ. В образцах руды на дифрактограммах за пиками основных минералов — монацита, пирохлора и гояцита — распознать незначительную примесь глинистого минерала не представлялось возможным, поэтому были сделаны дополнительные исследования фракции 5—10 мкм, полученной при отмучивании материала. Совместно с хорошо диагностируемыми монацитом и гетитом на дифрактограмме присутствуют пики, которые указывают на наличие в веществе галлуазита (рис. 17).

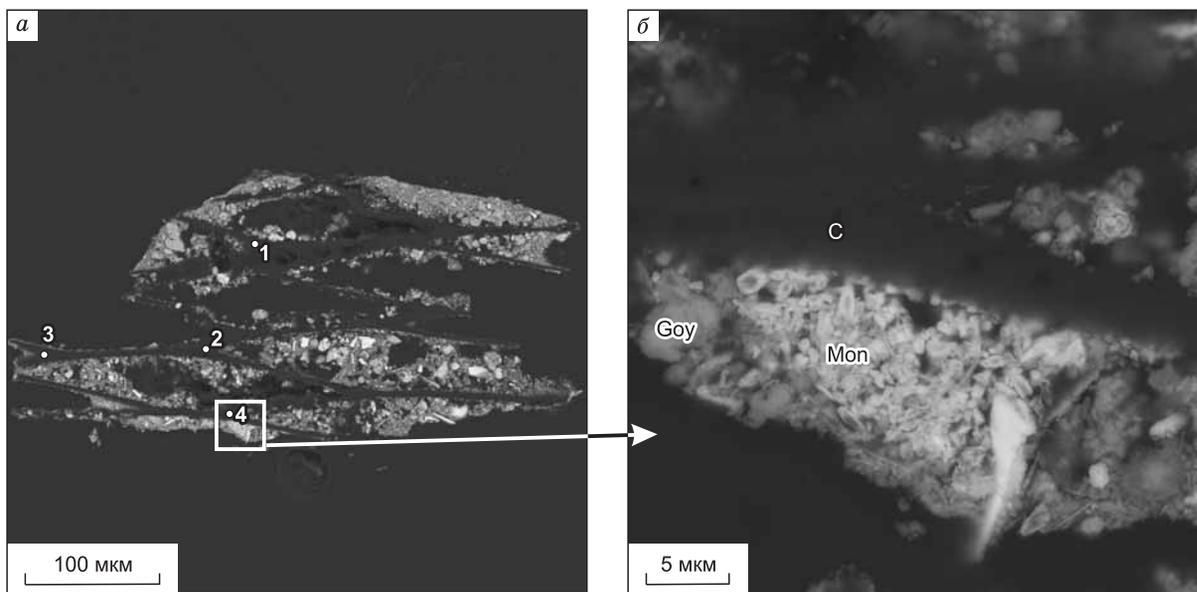
**Галлуазит** ( $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$ , где  $n = 0$  или 2) занимает особое положение среди глинистых минералов. В 2005 г. опубликован большой обзор [Joussein et al., 2005], в котором собраны воедино знания, полученные различными исследователями о генезисе, формах выделения, химизме минерала и способах его диагностики. Галлуазит весьма распространен в различных гипергенных обстановках: формируется в результате выветривания и низкотемпературного гидротермального преобразования пород и наиболее часто при выветривании ультраосновных, основных, щелочных пород, в том числе пород вулканического происхождения. Он установлен в карстовых отложениях, где образуется в результате кислотного выветривания или низкотемпературного гидротермального преобразования. Известно образование его в морских условиях, но эти случаи, как правило, также связаны с глубоководной гидротермальной активностью. В корях выветривания встречается в тех случаях, когда они формируются в гумидном климате при достаточной водонасыщенности. На основании структурных характеристик, связанных с гидратацией минерала, выделяют галлуазит-10 Å (гидратированный) и галлуазит-7 Å (дегидратированный) [Churchman, Carr, 1972, 1975]. Межслоевая вода может замещаться на органические молекулы с образованием органоминеральных комплексов. Отдельные частицы галлуазита могут быть таблитчатые, сферические и трубчатые (самые распространенные), но, как правило, редко превышают в размерах 0.5 мкм в первом случае и 1 мкм во втором. Попытки синтезировать галлуазит в лабораторном эксперименте на данный момент не увенчались успехом.

Хотя и известно использование галлуазита в качестве основной составляющей антибактериальных препаратов благодаря его уникальным адсорбционным свойствам [Barr, 1957; Barr, Arnista, 1957a,b; Carroll, 1958; Smith, 2005; Kulok et al., 2005; Chen et al., 2012], в литературе существуют предположения о том, что образование глинистых минералов [Ueshima, Tazaki, 2001] и, в частности, галлуазита в почвах, коре выветривания, карстовых отложениях и т.д. может быть связано с деятельностью микроорганизмов [Cunningham et al., 1995; Folk, Lynch, 1997; Minyard et al., 2011]. Это предположение изначально было основано на множественных наблюдениях взаимодействия в природе глинистых минералов и микроорганизмов. Японские исследователи зафиксировали случаи биоминерализации живых клеток микроорганизмов каолинитом, нонтронитом и бентонитом [Tazaki, 1997, 2000; Asada, Tazaki, 2000; Ueshima et al., 2000], а в 2005 г. экспериментальными работами было показано образование минерала, подобного сферической разновидности галлуазита на клеточных стенках, который предложено называть «биогаллуазит» [Tazaki, 2005]. В ходе лабораторных экспериментов при участии бактерий получены также призматическая и трубчатая разновидности галлуазита, образующиеся в процессе изменения ка-



**Рис. 17.** Дифрактограмма фракции  $< 0.01$  мм руды участка Буранный месторождения Томтор.

1 — монацит, 2 — гетит.



**Рис. 18. Трубочные агрегаты монацита в полостях растительного фрагмента.**

*a* — фрагмент целиком, *б* — увеличенная часть. С — растительный остаток. 1—4 — точки анализа органического остатка (см. табл. 6).

лиевого полевого шпата в присутствии цианобактерий *Phormidium* sp. [Tazaki, 2006]. Показано, что в процессе экзогенных изменений вулканических пород активно участвуют бактерии сферической и палочковидной морфологии, взаимодействие которых с породами явилось причиной возникновения начальных фаз глинистых минералов, в том числе трубчатого галлуазита [Kawano, Tomita, 2002]. Последние исследования свидетельствуют о высокой биосовместимости галлуазита, а его присутствие в системе стимулирует процессы роста клеток [Lvov et al., 2014]. Возможно, неудачные попытки синтеза галлуазит связаны с тем, что при планировании эксперимента не были учтены некоторые физико-химические параметры и, прежде всего, не использованы микроорганизмы и/или органические вещества.

Галлуазит обладает уникальными сорбционными свойствами в отношении многих неорганических ионов и органических соединений, но что особенно важно в нашем исследовании — по отношению к фосфат-иону [Hasegan et al., 1950; Low, Black, 1950; Theng et al., 1982]. И на данный момент известно, что максимальные сорбирующие свойства проявляет трубчатый галлуазит при pH раствора 6.

**Органические остатки.** Трубочатые агрегаты галлуазита-монацита в ассоциации с гоэцитом установлены внутри органических остатков (рис. 18), представляющих собой фрагменты многоклеточного организма, возможно, растительного происхождения. Толщина клеточных стенок от 5 до 20 мкм в местах их сочленения. Анализ растительного остатка при помощи сканирующего микроскопа показал, что наиболее высокие содержания типичны для  $TiO_2$  (6.3—7.9 мас. %) и  $Fe_2O_3$  (3.2—7.2 мас. %, табл. 6). А также в составе содержатся почти все компоненты, характерные для руд:  $P_2O_5$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Ce_2O_3$ ,  $La_2O_3$ ,  $Nb_2O_5$ , SrO, BaO (см. табл. 6).

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате нашего исследования удалось установить, что основная масса руды в северной части участка Буранный массива Томтор сложена зёрнами менее 20 мкм. Вещество руды в сухом состоянии легко рассыпается. Морфологические особенности главных рудных минералов и их частиц, в том числе нано- и микроразмерный гранулометрический состав, в большинстве не имеют признаков деформированности и транспортировки (переноса в водном потоке), за исключением некоторых зёрен пирохлора. Сохранение кристаллических форм как реликтовых, так и аутигенных минералов, присутствие экзотических форм минеральных агрегатов в виде цветко-подобных и радиально-лучистых, нитевидных, сходных с биоморфными, тонкослоистая текстура руд свидетельствуют в пользу отсутствия или незначительного переноса материала и преобладания гидрохимического и/или биохимического осаждения большинства минералов из гидротермального раствора.

Минералы группы пирохлора, имеющие исходное магматическое происхождение, в рудах Томторского месторождения значительно преобразованы. Наблюдаемые вторичные замещения трактуются нами как происходящие в результате гидротермального изменения в гипергенных условиях согласно обоснованиям, приведенным выше. Минералы группы пирохлора в рудах присутствуют главным образом в виде кристаллов, гидротермально нацело преобразованных, но сохранивших исходную огранку, а также многочисленных раковистых осколков. Реже встречаются кристаллы исходного магматического состава с каймой замещения и «окатанные» фрагменты таких кристаллов. Присутствие относительно крупных кристаллов, большей частью или полностью замещенных, крайне трещиноватых и сохраняющих кристаллическую форму за счет того, что они сцементированы другими минералами руд (сульфидами Fe, Cu, Pb, гоацитом), позволяет предположить, что некоторые магматические пирохлоры были замещены и преобразованы непосредственно в рудах, и это происходило параллельно с процессом рудообразования. Наличие раковистых обломков указывает на перемещение некоторых зерен и разрушение их уже после замещения. Такое перемещение не может быть значительным по расстоянию, ибо в случае переноса на большие расстояния фрагменты замещенных пирохлоров должны были полностью дезинтегрироваться.

Гоацит образуется в различных геологических обстановках от кор выветривания и гидротермальных пород до углей [Dill, 2001; Dai et al., 2012]. Следует упомянуть, что в углях колломорфный гоацит в ассоциации с бемитом (AlOOH) заполняет пустоты в преобразованных растительных остатках. Судя по тому, что основной формой выделения гоацита в рудах месторождения Томтор являются колломорфные микро- и наноглобулы, следует предположить образование минерала в результате (био-)гидрохимического осаждения из раствора.

Галлуазит-монацитовые агрегаты в рудах вызывают наибольший интерес. Присутствие большого количества радиальных агрегатов является уникальной особенностью руд северной части участка Буранный. Среди ископаемых остатков микроорганизмов подобные морфологические формы фактически не описаны [Розанов, 2012]. Среди живых организмов колонии сходного облика слагают диатомовые водоросли [Jaworski et al., 1988]. Генезис галлуазит-монацитовых образований еще предстоит расшифровать в будущем. Галлуазит — минерал, образующийся преимущественно в процессе выветривания или гидротермального изменения пород. Наиболее распространен в продуктах преобразования вулканических пеплов и пемз, но, что представляется нам особенно важным, он часто диагностируется в почвах, т.е. в органосодержащем субстрате с повышенной микробиологической активностью.

Гипергенные монациты образуются в латеритных корах выветривания карбонатитов и карбонатитовых вулканических породах. Схожие по морфологии и составу монациты описаны в рудах месторождения Каталао I (Catalão I) в Бразилии [De Toledo et al., 2004; Ribeiro et al., 2005]. Однако авторы рассматривают исключительно монацитовые агрегаты, не отмечая присутствие галлуазита. Характерно, что во всех местах, где наблюдаются гипергенные монациты, установлены признаки гидротермальных изменений, а в некоторых — образование термального водоема [Dill, 2001; Ribeiro et al., 2005]. Для руд Томторского месторождения в ассоциации с монацитами также устанавливаются минералы, формирование которых происходит в гидротермальных условиях: минералы группы крандаллита, сульфиды (пирит, сфалерит, галенит, халькопирит), барит [De Toledo et al., 2004; Ribeiro et al., 2005].

Напомним, что в веществе руд обнаружены органические растительные остатки, следовательно, руды формировались в поверхностных условиях.

Таким образом, вещество богатых руд северной части участка Буранный месторождения Томтор, согласно нашим исследованиям, формировалось в гипергенных условиях. Размер минеральных частиц руд говорит о том, что большая часть вещества образовалась в результате гидрохимического осаждения

Таблица 6. Содержание оксидов элементов в растительном остатке по данным анализа на сканирующем микроскопе

Компонент	1	2	3	4
SiO <sub>2</sub> , мас. %	0.21	0.11	0.19	0.19
TiO <sub>2</sub>	5.1	7.9	6.3	6.6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.38	0.74	4.74	0.87
FeO	5.2	7.2	3.3	3.2
MnO	Н.п.о.	0.15	0.13	0.22
CaO	1.02	0.31	0.91	0.5
BaO	1.52	0.68	1.33	0.74
SrO	1.87	0.32	1.76	0.37
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.54	0.62	0.46	0.31
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.8	0.4	3.0	1.36
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.0	0.46	1.9	0.94
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.36	Н.п.о.	0.16	Н.п.о.
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.13	»	0.8	0.37
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.17	»	Н.п.о.	Н.п.о.
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.17	»	»	»
ZrO <sub>2</sub>	Н.п.о.	»	0.26	»
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.3	0.57	1.56	0.43
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	8.4	1.08	7.2	1.9
Cl	0.1	0.19	0.13	0.06
Сумма	37.2	20.7	34.1	18.1

Примечание. 1—4 — номера точек см. на рис. 18. Время экспозиции 150 с.

из раствора. Основные рудообразующие минералы пирохлоры, гоацит и монацит-Се (в совокупности с галлуазитом) объединяют осадочный и гидротермальный процессы как генетический (галлуазит, гоацит, монацит-Се) или преобразующий (минералы группы пирохлора) фактор. Таким образом, руды могли формироваться в результате гидрохимического осаждения минералов в термальном водоеме, что подразумевает гидротермально-осадочный или вулканогенно-гидротермально-осадочный генезис.

В непосредственной близости к югу от массива Томтор располагается зона Чымара с редкоземельной минерализацией, образовавшаяся в результате гидротермального преобразования позднепротерозойских отложений, с выявления которой и начались разведочные работы на Томторе. Зона простирается в субмеридиональном направлении, располагается южнее массива Томтор (см. рис. 1) и может служить дополнительным доказательством вышеуказанного генезиса.

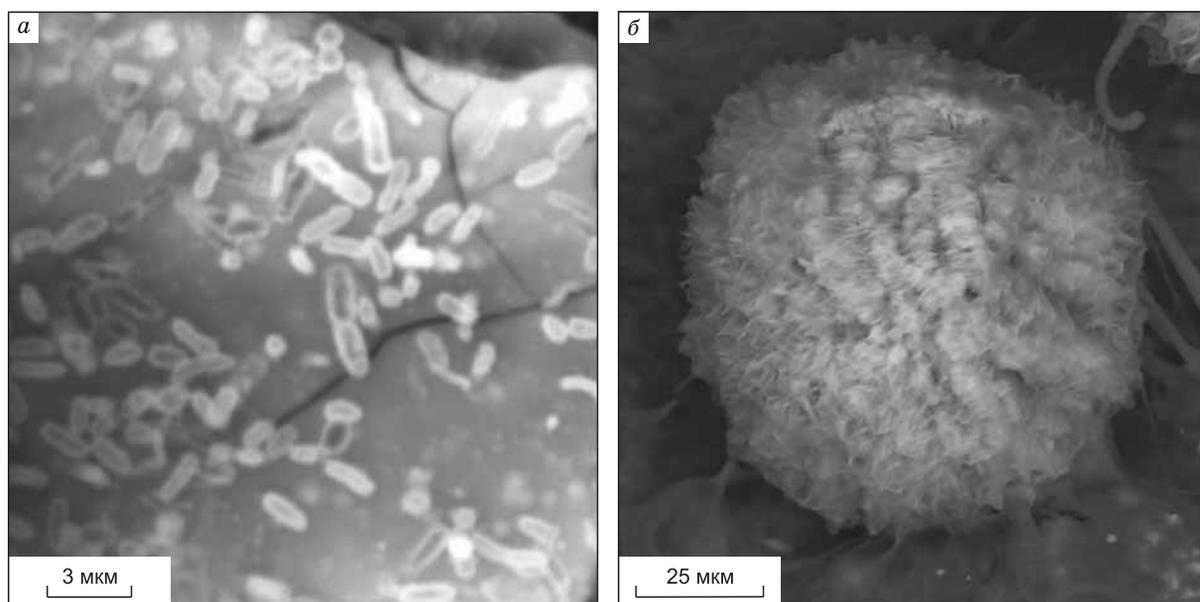
На основании знаний о минеральном составе уже на этом этапе можно оценить физико-химические условия такого водоема. Минералы группы крандаллита отлагаются из раствора в диапазоне pH от 4 и почти до 8 в зависимости от концентрации фосфат-иона в растворе [Dill, 2001]. Галлуазит-монацитовые агрегаты могли сформироваться при изначальной сорбции галлуазитом фосфат-иона из раствора, если предполагать доминирование гидрохимического процесса в образовании руд. Фосфат-ион наиболее хорошо сорбируется галлуазитом при pH = 6 [Theng et al., 1982]. Большая масса карбонатов как внутри массива (карбонатиты), так и за пределами (вмещающие известняки и доломиты) должна была нейтрализовать растворы, если бы они были кислыми, следовательно, растворы, приходящие на поверхность, вероятнее всего, были щелочными или нейтральными. Последними работами показано, что значительную роль в таких условиях играют гидроксокомплексы ( $\text{Ln}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Ln}(\text{OH})_3^0$ ,  $\text{Ln}(\text{OH})_4^-$ ) редкоземельных элементов [Степанчикова и др., 2014]. В результате каких же процессов произошло концентрирование фосфатов редкоземельных элементов?

Нельзя исключать, что одним из агентов образования руд Томторского массива могли быть микроорганизмы. Любой современный термальный водоем в наши дни населен микроорганизмами. Картины биоморфных агрегатов приходилось часто наблюдать при изучении цианобактериальных сообществ термальных источников [Лазарева и др., 2010, 2011, 2012]. Как правило, минеральные чехлы сложены кремнеземом, формируя порой плотную минеральную вату. Осадки термальных озер, заполняющие такие образования, как Узон-Гейзерная депрессия, представляют собой илы, сложенные преимущественно створками диатомовых водорослей и глинистыми минералами. И хотя системы термальных выходов современного вулканического пояса сильно отличаются от ситуации, наблюдаемой в Томторском массиве, и геологической обстановкой, и геохимической характеристикой [Добрецов и др., 2015], провести некоторые аналогии все-таки возможно. В микробных сообществах источников Узон-Гейзерной депрессии неоднократно отмечалось отложение фосфатов кальция, железа и марганца на клетках микроорганизмов [Лазарева, 2014] при невысоких содержаниях фосфора в растворе (до 160 г/т, рис. 19). При чем такие выделения совсем не редки.

Лимитирующим фактором развития микробных сообществ в термальных водоемах являются в основном температура и pH. Предыдущими рассуждениями уже было показано, что предполагаемый pH (6—8) термального водоема массива Томтор мог быть вполне комфортным для обильного развития микробных сообществ. Важным может быть то, что максимальные концентрации редких земель приурочены к краям рудного тела (см. рис. 4). Именно в этой области водоема и наблюдается максимальная микробиологическая деятельность и продуктивность, как это уже отмечалось в работе С.И. Жмуры с соавторами [1994]. В противоположность этому максимальные содержания пирохлора, очевидно, являющегося «реликтовым» минералом коры выветривания карбонатитов, тяготеют к придонной части предполагаемого водоема. Последними работами установлена определяющая роль органического вещества в формировании современных фосфоритов и показано, что в присутствии белка зародышеобразование фосфата кальция идет намного быстрее и эффективнее [Титов, Батурин, 2008].

Нельзя исключить биогенную природу галлуазита, тем более, что в литературе уже было подобное предположение [Tazaki, 2000, 2005, 2006; Kawano, Tomita, 2002, 2006; Lvov et al., 2014], о чем сказано выше. Как известно, размер кристаллов галлуазита, образующегося в результате различных процессов, варьирует от 0.02 до > 30 мкм [Joussein et al, 2005], но наиболее распространены от 0.5 до 2 мкм [Tazaki, 2006]. Размер трубок галлуазита в рудах участка Буранный Томторского месторождения изменяется в пределах от 1 до 3 мкм, образуя отчетливые биоморфные агрегаты.

Исследования последних лет выявили огромную роль бактерий, в том числе цианобактерий в процессах древнего седиментогенеза [Бактериальная палеонтология, 2002]. Среди древнейших осадочных отложений обнаружены остатки фоссиллизированных микроорганизмов, свидетельствующие о том, что их сообщества были важнейшим фактором в формировании условий осадкообразования на поверхности Земли в течение очень длительного времени. Процесс биоминерализации, в частности бактериальной минерализации, широко распространенное явление, наблюдаемое в различных геохимических обстановках в присутствии жидкой фазы.



**Рис. 19. Отложение фосфатов в современных микробных сообществах.**

*а* — отложение фосфатов железа и кальция на стенках микроорганизмов в цианобактериальном сообществе водопада Эскалатор, Долина Гейзеров; *б* — шарообразное выделение фосфатов марганца, кальция и железа в цианобактериальном сообществе источника Термофильный, кальдера Узон.

Бактерии, которые из-за своего небольшого размера имеют большую площадь поверхности к единице веса, известны способностью эффективно адсорбировать различные растворенные ионы металлов. Предполагается, что существуют, по крайней мере, два сайта связывания редкоземельных элементов с поверхностью бактериальной клетки — карбоксилатные и фосфатные группы. Результаты, полученные для ряда природных микробных сообществ, также свидетельствуют о накоплении в них редкоземельных элементов [Takahashi et al., 2005].

Можно предположить, что микроорганизмами, ответственными за накопление редкоземельных элементов в исследуемой палеоэкосистеме, могли быть термофильные или мезофильные бактерии, которые могли являться как непосредственными компонентами цианобактериального мата, так и развиваться в донных осадках под матом. В качестве примера в этой роли могла выступать группа метанотрофных бактерий [Гальченко, 2001], устойчивых к высокой солености и температуре и близких по морфологии к бактериоморфным образованиям, обнаруженным в рудах Томторского месторождения. Однако для метанотрофов не показан факт биоаккумуляции редкоземельных элементов.

Соединения лантана обладают антибактериальной активностью по отношению ко многим организмам, в частности грамположительным. Однако по отношению к грамотрицательным организмам, имеющим более мощную и менее проницаемую клеточную стенку, лантаноиды не проявляют такого эффекта [Balusamy et al., 2012]. Группа грамотрицательных бактерий очень обширна. К ним относятся *Proteobacteria*, *Aquificae*, *Chlamydiae*, *Bacteroidetes*, *Chlorobi*, *Cyanobacteria*, *Fibrobacteres*, *Verrucomicrobia*, *Planctomycetes*, *Spirochetes*, *Acidobacteria* и др. Более того, для ряда грамотрицательных микроорганизмов показано накопление лантана и других редкоземельных элементов. Данный факт установлен и для бактерии *Pseudomonas sp.* (*Proteobacteria*) [Kazy et al., 2006].

Изучаются механизмы накопления лантана бактериями. Рассматривается возможность использования факта накопления редкоземельных элементов для идентификации бактериальной активности в процессе образования осадочных пород [Takahashi et al., 2005]. Очень важную роль в биосорбции металлов бактериями играют внеклеточные полимерные вещества, представляющие собой смесь полисахаридов, мукополисахаридов и белков [Vijayaraghavan, Yun, 2008].

Исходя из всего вышесказанного, в термальном водоеме Томторского массива за накопление фосфатов редких земель могли быть ответственны термофильные или мезофильные одноклеточные и/или колониальные бактерии (*Cyanobacteria* и др.), которые способны образовывать внеклеточный полимерный матрикс и развиваться в цианобактериальном мате или непосредственно под ним.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных комплексных исследований установлено, что формирование богатых руд («природных концентратов») ниобия, редких земель, скандия, тория, фосфора, титана происходило в экзогенных условиях с участием гидротермальных растворов в обстановке относительно мелководного сточного бассейна (озера). Морфологические особенности рудных минералов и частиц, в том числе нано- и микрогабаритный гранулометрический состав с отсутствием признаков их деформированности и транспортировки, в результате переноса в водном потоке, сохранение первичных кристаллических форм как реликтовых, так и «аутигенных» минералов, присутствие экзотических форм минеральных агрегатов в виде цветка, тонкослоистая текстура руд свидетельствуют в пользу незначительного переноса (или даже отсутствия переноса) материала и преобладания гидрохимического и/или биохимического осаждения большинства минералов из гидротермального раствора.

Можно выделить как минимум две причины аномального концентрирования редких металлов: накопление тяжелой фракции на дне водоема и концентрирование пироклора, являющегося «реликтовым» минералом коры выветривания, широко развитой на площади Томторского массива и, прежде всего, над рудными карбонатитами; образование «микро- и наноглобулярных» руд в результате гидрогеохимического осаждения минералов группы крадаллита, галлуазита и отчасти монацита из гидротермальных растворов. По нашему мнению, важным агентом формирования руд могли быть микроорганизмы, о чем свидетельствуют косвенные признаки (бактериоморфные микро- и наноструктуры, присутствие органических остатков, ассоциированных с рудным веществом).

Несомненно, что проведенные исследования не решают многих вопросов. Недостаточно описаны особенности второстепенных и аксессуарных минералов богатых руд. Требуется определение возраста функционирования гидротермальных систем, тип водоема, выявление зон гидротермальной проработки в коренных породах Томторского массива, механизмов концентрирования редких и редкоземельных элементов, времени концентрирования металлов микроорганизмами (*in vivo* or *in vitro*) и другие, решение которых позволит не только применять эти данные в прогнозе подобного типа оруденения, но в дальнейшем использовать природные процессы концентрирования редких металлов в биотехнологических схемах извлечения и разделения редких и редкоземельных элементов. На этих направлениях планируется сосредоточить дальнейшие исследования.

Авторы благодарят профессора А.Р. Шахмурадяна (Университет Манитобы, Канада) и к.г.-м.н. В.В. Шарыгина (ИГМ СО РАН) за ценные консультации.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 14-05-00668), интеграционных проектов СО РАН № 40 и 94; Министерства образования и науки РФ.

## ЛИТЕРАТУРА

**Багдасаров Ю.А.** Геохимические особенности карбонатитов и сопровождающих их силикатных пород щелочно-карбонатитового массива Томтор (Восточная Якутия) // Геохимия, 1997, № 9, с. 62—68.

**Багдасаров Ю.А.** Петрогеохимические критерии лампроитового семейства магматических пород и особенности формирования массива Томтор (Северо-Западная Якутия) // Геология и геофизика, 2009, т. 50 (10), с. 1178—1185.

**Бактериальная палеонтология** / Ред. А.Ю. Розанов. М., ПИН РАН, 2002, 188 с.

**Барышев В.Б., Колмогоров Ю.П., Кулипанов Г.Н., Скринский Ф.Н.** Рентгенофлуоресцентный элементный анализ с использованием синхротронного излучения // Журнал аналитической химии, 1986, т. 41, вып. 3, с. 389—401.

**Владыкин Н.В.** Петрология калиево-щелочных лампроит-карбонатитовых комплексов, их генезис и рудоносность // Геология и геофизика, 2009, т. 50 (12), с. 1443—1455.

**Владыкин Н.В., Торбеева Т.С.** Лампроиты Томторского массива (Восточное Прианабарье) // Геология и геофизика, 2005, т. 46 (10), с. 1038—1049.

**Владыкин Н.В., Котов А.Б., Борисенко А.С., Ярмолюк В.В., Похиленко Н.П., Сальникова Е.Б., Травин А.В., Яковлева С.З.** Возрастные рубежи формирования щелочно-ультраосновного массива Томтор: результаты геохронологических U-Pb- и <sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar-исследований // ДАН, 2014, т. 454, № 2, с. 195—199.

**Гальченко В.Ф.** Метанотрофные бактерии. М., ГЕОС, 2001, 500 с.

**Геологическая карта СССР м-ба 1:200 000. Серия Анабарская, лист R-50-IX** / Ред. В.Я. Кабаньков. М., Недра, 1965.

**Геологическая карта доюрских образований центральной части массива Томтор. М-б 1:25 000.** К отчету о результатах предварительной разведки богатых руд участка Буранный редкометалльного месторождения Томтор за 1990—97 гг. / А.В. Толстов, Т.Е. Цыбульская. Якутия, Госкомгеология РФ, 1998.

- Добрецов Н.Л., Похиленко Н.П.** Минеральные ресурсы Российской Арктики и проблемы их освоения в современных условиях // Геология и геофизика, 2010, т. 51 (1), с. 126—141.
- Добрецов Н.Л., Лазарева Е.В., Жмодик С.М., Брянская А.В., Морозова В.В., Тихунова Н.В., Пельтек С.Е., Карпов Г.А., Таран О.П., Огородникова О.Л., Кириченко И.С., Розанов А.С., Бабкин И.В., Шуваева О.В., Чебыкин Е.П.** Геологические, гидрогеохимические и микробиологические особенности Нефтяной площадки кальдеры Узон (Камчатка) // Геология и геофизика, 2015, т. 56 (1—2), с. 56—88.
- Додин Д.А.** Минерагеня Арктики. СПб., ВНИИОкеангеология, 2008, 293 с.
- Егоров Л.С., Сурина Л.П., Поршнева Г.И.** Удзинский рудно-магматический комплекс ультраосновных щелочных пород и карбонатитов // Рудно-магматические комплексы северо-запада Сибирской платформы и Таймыра. Л., ПГО «Севморгеология», 1985, с. 138—154.
- Жмур С.И., Кравченко С.М., Розанов А.Ю., Жегалло Е.А.** О генезисе редкоземельно-ниобиевых руд Томтора (север Сибирской платформы) // ДАН, 1994, т. 336, № 3, с. 372—375.
- Коноплев А.Д., Кузьмин В.И., Эпштейн Е.М.** Геолого-минералогические особенности делювиально-озерной россыпи на коре выветривания редкометаллических карбонатитов // Минералогия и геохимия россыпей. М., Наука, 1992, с. 111—124.
- Коноплев А.Д., Толстов А.В., Васильев А.Т., Нечелюстов Г.Н., Кузьмин В.И., Складнева В.М., Дубинчук В.Т., Коноплева Е.В., Сидоренко Г.А.** Особенности локализации редкометаллического оруденения на месторождении Томтор // Редкометалльно-урановое рудообразование в осадочных породах. Сборник научных трудов. М., Наука, 1995, с. 223—241.
- Кравченко С.М., Беляков А.Ю., Покровский Б.Г.** Геохимия и генезис массива Томтор (север Сибирской платформы) // Геохимия, 1992, № 3, с. 1094—1110.
- Кузьмин М.И., Ярмолюк В.В.** Мангитные плюмы Северо-Восточной Азии и их роль в формировании эндогенных месторождений // Геология и геофизика, 2014, т. 55 (2), с. 153—184.
- Лазарева Е.В.** Особенности минералообразования в микробных сообществах // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири, 2014, № 3, ч. 2, с. 103—108.
- Лазарева Е.В., Брянская А.В., Жмодик С.М., Смирнов С.З., Пестунова О.П., Бархутова Д.Д., Полякова Е.В.** Минералообразование в цианобактериальных матах щелочных гидротерм Баргузинской впадины Байкальской рифтовой зоны // ДАН, 2010, т. 430, № 5, с. 675—680.
- Лазарева Е.В., Жмодик С.М., Мельгунов М.С., Петрова И.В., Брянская А.В.** Перераспределение радионуклидов между микробным матом и травертином Гаргинского горячего источника (Байкальская рифтовая зона) // ДАН, 2011, т. 439, № 5, с. 669—676.
- Лазарева Е.В., Анисимова Н.С., Брянская А.В., Огородникова О.Л., Жмодик С.М.** Особенности минералообразования в микробных сообществах, развивающихся по изливу источника Термофильный (кальдера Узон, Камчатка) // Труды Кроноцкого государственного биосферного заповедника. Вып. 2 / Ред. В.И. Мосолов. Петропавловск-Камчатский, Камчатпресс, 2012, с. 143—156.
- Лапин А.В., Толстов А.В.** Окислительный и восстановительный этапы формирования зоны гипергенеза карбонатитов и их рудоносность // ГРМ, 1991, № 4, с. 81—91.
- Лапин А.В., Толстов А.В.** Новые уникальные месторождения редких металлов в корях выветривания карбонатитов // Разведка и охрана недр, 1993, № 3, с. 7—11.
- Минерагеня** кор выветривания карбонатитов. Методическое руководство / Ред. Н.В. Межеловский. М., ГЕОКАРТ, ГЕОС, 2011, 308 с.
- Новиков В.А.** Гранулометрическое разделение материала коры выветривания // Кора выветривания. Вып. 1. М., Изд-во АН СССР, 1952, с. 193—212.
- Поршнева Г.И., Степанов Л.Л.** Геологическое строение и фосфатность массива Томтор // Щелочной магматизм и апатитность севера Сибири. Л., НИИГА, 1980, с. 84—100.
- Поршнева Г.И., Степанов Л.Л.** Геология и минерагеня Удзинской провинции (С-3 ЯАССР) // Советская геология, 1981, № 12, с. 103—106.
- Розанов А.Ю.** Избранные труды в 2 томах. Т. II. М., ПИН РАН, 2012, 430 с.
- Рухин Л.В.** Гранулометрический анализ рыхлых и слабосцементированных осадочных пород // Методы изучения осадочных пород. Т. 1. М., Госгеотехиздат, 1957, с. 314—344.
- Степанчикова С.А., Битейкина Р.П., Широнова Г.П., Колонин Г.Р.** Экспериментальное изучение поведения гидроксидных комплексов в близнейтральных и щелочных растворах редкоземельных элементов и иттрия при 25 °С // Геология и геофизика, 2014, т. 55 (8), с. 1188—1193.
- Тектоника**, геодинамика и металлогения территории Республики Саха (Якутия) / Под ред. Л.М. Парфенова, М.М. Кузьмина. М., Наука, 2001, 571 с.

- Титов А.Т., Батурич Г.Н.** Микроструктура и механизм образования фосфата кальция в современных фосфоритах // ДАН, 2008, т. 418, № 6, с. 821—824.
- Толстов А.В.** Особенности минералогии и геохимии апатит-магнетитовых руд массива Томтор (Северо-Западная Якутия) // Геология и геофизика, 1994, т. 35 (9), с. 91—100.
- Толстов А.В.** Главные рудные формации севера Сибирской платформы. М., ИМГРЭ, 2006, 212 с.
- Толстов А.В.** Особенности разведки переотложенных кор выветривания карбонатитов // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Северо-Востока России. Материалы Всероссийской научно-практической конференции, 2—4 апреля 2013 г. Т. II. Якутск, ИПК СВФУ, 2013, с. 210—214.
- Толстов А.В., Тянь О.А.** Геология и рудоносность массива Томтор. Якутск, Изд-во ЯНЦ СО РАН, 1999, 164 с.
- Толстов А.В., Коноплев А.Д., Кузьмин В.И.** Особенности формирования уникального редкометалльного месторождения Томтор и оценка перспектив его освоения // Разведка и охрана недр, 2011, № 6, с. 20—26.
- Энтин А.Р., Зайцев А.И., Ненашев Н.И., Василенко В.Б., Орлов А.Н., Тянь О.А., Ольховик Ю.А., Ольштынский С.П., Толстов А.В.** О последовательности геологических событий, связанных с внедрением Томторского массива ультраосновных щелочных пород и карбонатитов (Северо-Западная Якутия) // Геология и геофизика, 1990 (12), с. 42—50.
- Эпштейн Е.М., Данильченко Н.А., Постников С.А.** Геология Томторского уникального редкометалльного месторождения // Геология рудных месторождений, 1994, т. 36, № 2, с. 83—110.
- Эрлих Э.Н.** Найти месторождение // Звезда, 2004, № 10, с. 181—201.
- Asada R., Tazaki K.** Observation of bio-kaolinite clusters // Clay Sci. Japan, 2000, v. 40, № 1, p. 24—37.
- Atencio D., Andrade M.B., Christy A.G., Gieré R., Kartashov P.M.** The pyrochlore supergroup of minerals: nomenclature // Canad. Miner., 2010, v. 48, p. 673—698.
- Balusamy B., Kandhasamy Y.G., Senthamizhan A., Chandrasekaran G., Subramanian M.S., Kumaravel T.S.** Characterization and bacterial toxicity of lanthanum oxide bulk and nanoparticles // J. Rare Earths, 2012, v. 30, № 12, p. 1298—1302.
- Barr M.** Adsorption studies on clays II. The adsorption of bacteria by activated attapulgite, halloysite, and kaolin // J. Amer. Pharmaceutical Ass., 1957, v. 46, № 8, p. 490—492.
- Barr M., Arnista E.S.** Adsorption studies on clays I. The adsorption of two alkaloids by activated attapulgite, halloysite, and kaolin // J. Amer. Pharmaceutical Ass., 1957a, v. 46, № 8, p. 486—489.
- Barr M., Arnista E.S.** Adsorption studies on clays III. The adsorption of diphtheria toxin by activated attapulgites, halloysite, and kaolin // J. Amer. Pharmaceutical Ass., 1957b, v. 46, № 8, p. 493—497.
- Bobrov V.A., Granina L.Z., Kolmogorov Yu.P., Melgunov M.S.** Minor elements in riverine suspended particles in Baikal Region // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 2001, v. 470, p. 431—436.
- Carroll D.** Role of clay minerals in the transportation of iron // Geochim. Cosmochim. Acta, 1958, v. 14, № 1, p. 1—28.
- Castor S.B., Hedrick J.B.** Rare earth elements // Industrial Minerals volume. 7th edition. Littleton, Colorado, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration. 2006, p. 769—792.
- Catlos E.J.** Generalizations about monazite: Implications for geochronologic studies // Amer. Miner., 2013, v. 98, p. 819—832.
- Chakhmouradian A.R., Mitchell R.H.** New data on pyrochlore-and perovskite-group minerals from the Lovozero alkaline complex, Russia // Eur. J. Miner., 2002, v. 14, № 4, p. 821—836.
- Chakhmouradian A.R., Williams C.T.** Mineralogy of high-field-strength elements (Ti, Nb, Zr, Ta, Hf) in phoscoritic and carbonatitic rocks of the Kola Peninsula // Phoscorites and carbonatites from mantle to mine: the key example of the Kola Alkaline Province / Eds. F. Wall, A.N. Zaitsev. Miner. Soc. Ser. 2004, v. 10, p. 293—337.
- Chen Y., Zhang Y., Liu J., Zhang H., Wang K.** Preparation and antibacterial property of polyethersulfone ultrafiltration hybrid membrane containing halloysite nanotubes loaded with copper ions // Chem. Eng. J., 2012, v. 210, p. 298—308.
- Churchman G.J., Carr R.M.** Stability fields of hydration states of an halloysite // Amer. Miner., 1972, v. 57, № 5—6, p. 914—927.
- Churchman G.J., Carr R.M.** The definition and nomenclature of halloysites // Clays Clay Miner., 1975, v. 23, № 5, p. 382—388.
- Cordeiro P.F.D.O., Brod J.A., Palmieri M., De Oliveira C.G., Barbosa E.S.R., Santos R.V., Assis L.C.** The Catalão I niobium deposit, central Brazil: resources, geology and pyrochlore chemistry // Ore Geol. Rev., 2011, v. 41, № 1, p. 112—121.

**Cunningham K.I., Northup D.E., Pollastro R.M., Wright W.G., LaRock E.J.** Bacteria, fungi and bio-karst in Lechuguilla Cave, Carlsbad Caverns National Park, New Mexico // *Environ. Geol.*, 1995, v. 25, № 1, p. 2—8.

**Dai S., Ren D., Chou C.L., Finkelman R.B., Seredin V.V., Zhou Y.** Geochemistry of trace elements in Chinese coals: a review of abundances, genetic types, impacts on human health, and industrial utilization // *Int. J. Coal Geol.*, 2012, v. 94, p. 3—21.

**De Toledo M.C.M., De Oliveira S.M.B., Fontan F., Ferrari V.C., De Parseval P.** Mineralogia, morfologia e cristalografia da monazita de Catalão I (GO, Brasil) // *Brazilian J. Geol.*, 2004, v. 34, № 1, p. 135—146.

**Dill H.G.** The geology of aluminium phosphates and sulphates of the alunite group minerals: a review // *Earth Sci. Rev.*, 2001, v. 53, № 1, p. 35—93.

**Dill H.G., Weber B., Klosa D.** Morphology and mineral chemistry of monazite—zircon-bearing stream sediments of continental placer deposits (SE Germany): Ore guide and provenance marker // *J. Geochem. Explor.*, 2012, v. 112, p. 322—346.

**Folk R.L., Lynch F.L.** The possible role of nannobacteria (dwarf bacteria) in clay-mineral diagenesis and the importance of careful sample preparation in high-magnification SEM study // *J. Sediment. Res.*, 1997, v. 67, № 3, p. 583—589.

**Harrison T.M., Catlos E.J., Montel J.M.** U-Th-Pb dating of phosphate minerals // *Rev. Miner. Geochem.*, 2002, v. 48, № 1, p. 524—558.

**Haseman J.F., Brown E.H., Whitt C.D.** Some reactions of phosphate with clays and hydrous oxides of iron and aluminum // *Soil Sci.*, 1950, v. 70, № 4, p. 257—272.

**Hogarth D.D.** Classification and nomenclature of the pyrochlore group // *Amer. Miner.*, 1977, v. 62, № 5—6, p. 403—410.

**Hogarth D.D.** Pyrochlore, apatite and amphibole: distinctive minerals in carbonatite // *Carbonatites: genesis and evolution*. London, Unwin Hyman, 1989, p. 105—148.

**Jambor J.L.** Nomenclature of the alunite supergroup: reply // *Canad. Miner.*, 2000, v. 38, № 5, p. 1298—1303.

**Jaworski G.H.M., Wiseman S.W., Reynolds C.S.** Variability in sinking rate of the freshwater diatom *Asterionella formosa*: the influence of colony morphology // *Br. Phycol. J.*, 1988, v. 23, p. 167—176.

**Jiang M., Ohnuki T., Kozai N., Tanaka K., Suzuki Y., Sakamoto F., Utsunomiya S.** Biological nanomineralization of Ce phosphate by *Saccharomyces cerevisiae* // *Chem. Geol.*, 2010, v. 277, № 1, p. 61—69.

**Jiang M., Ohnuki T., Tanaka K., Kozai N., Kamiishi E., Utsunomiya S.** Post-adsorption process of Yb phosphate nano-particle formation by *Saccharomyces cerevisiae* // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2012, v. 93, p. 30—46.

**Joussein E., Petit S., Churchman J., Theng B., Righi D., Delvaux B.** Halloysite clay minerals—a review // *Clay Miner.*, 2005, v. 40, № 4, p. 383—426.

**Kawano M., Tomita K.** Microbiotic formation of silicate minerals in the weathering environment of a pyroclastic deposit // *Clays Clay Miner.*, 2002, v. 50, № 1, p. 99—110.

**Kazy S., Das S., Sar P.** Lanthanum biosorption by a *Pseudomonas* sp.: equilibrium studies and chemical characterization HOR(S) // *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, 2006, v. 33, № 9, p. 773—783.

**Kravchenko S.M., Pokrovsky B.G.** The Tomtor alkaline ultrabasic massif and related REE-Nb deposits, northern Siberia // *Econ. Geol.*, 1995, v. 90, № 3, p. 676—689.

**Kulok M., Kolacz R., Dobrzanski Z., Wolska I.** The influence of halloysite on the content of bacteria, fungi and mycotoxins in feed mixtures // XIIth International Congress on Animal Hygiene ISAH, 2005, p. 4—8.

**Langley S., Beveridge T.J.** Effect of O-side-chain-lipopolysaccharide chemistry on metal binding // *Appl. Environ. Microbiol.*, 1999, v. 65, № 2, p. 489—498.

**Lottermoser B.G.** Supergene, secondary monazite from the Mt Weld carbonatite laterite, Western Australia // *Neues Jahrb. Miner. Monatsh.*, 1988, № 2, p. 67—70.

**Low P.F., Black C.A.** Reactions of phosphate with kaolinite // *Soil Sci.*, 1950, v. 70, № 4, p. 273—290.

**Lumpkin G.R., Ewing R.C.** Geochemical alteration of pyrochlore group minerals: pyrochlore subgroup // *Amer. Miner.*, 1995, v. 80, № 7, p. 732—743.

**Lvov Y., Aerov A., Fakhrullin R.** Clay nanotube encapsulation for functional biocomposites // *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2014, v. 207, p. 189.

**Mariano A.N.** Economic geology of rare earth elements // *Rev. Miner. Geochem.*, 1989, v. 21, № 1, p. 309—337.

**Mariano A.N., Mariano A.** Rare earth mining and exploration in North America // *Elements*, 2012, v. 8, № 5, p. 369—376.

- McKie D.** Goyazite and florencite from two African carbonatites // *Miner. Mag.*, 1962, v. 33, № 259, p. 281—297.
- Melgarejo J.C., Costanzo A., Bambi A.C., Gonçalves A.O., Neto A.B.** Subsolidus processes as a key factor on the distribution of Nb species in plutonic carbonatites: The Tchivira case, Angola // *Lithos*, 2012, v. 152, p. 187—201.
- Minyard M.L., Bruns M.A., Martínez C.E., Liermann L.J., Buss H.L., Brantley S.L.** Halloysite nanotubes and bacteria at the saprolite—bedrock interface, Rio Icacos watershed, Puerto Rico // *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 2011, v. 75, № 2, p. 348—356.
- Montel J.-M., Foret S., Veschambre M., Nicollet C., Provost A.** Electron microprobe dating of monazite // *Chem. Geol.*, 1996, v. 131, № 1, p. 37—53.
- Mullen M.D., Wolf D.C., Ferris F.G., Beveridge T.J., Flemming C.A., Bailey G.W.** Bacterial sorption of heavy metals // *Appl. Environ. Microbiol.*, 1989, v. 55, № 12, p. 3143—3149.
- Nash W.P.** Phosphate minerals in terrestrial igneous and metamorphic rocks // *Phosphate minerals* / Eds. J.O. Niagru, P.B. Moore. Berlin, Heidelberg, Springer, 1984, p. 215—241.
- Nasraoui M., Bilal E.** Pyrochlores from the Lueshe carbonatite complex (Democratic Republic of Congo): a geochemical record of different alteration stages // *J. Asian Earth Sci.*, 2000, v. 18, № 2, p. 237—251.
- Ni Y., Hughes J.M., Mariano A.N.** Crystal chemistry of the monazite and xenotime structures // *Amer. Miner.*, 1995, v. 80, № 1, p. 21—26.
- Onuonga I.O., Bowden P.** Hot-spring and supergene lanthanide mineralization at the Buru carbonatite centre, Western Kenya // *Miner. Mag.*, 2000, v. 64, № 4, p. 663—673.
- Overstreet W.C.** The geologic occurrence of monazite. US Government Printing Office, 1967, 327 p.
- Parrish R.R.** U-Pb dating of monazite and its application to geological problems // *Canad. J. Earth Sci.*, 1990, v. 27, № 11, p. 1431—1450.
- Ribeiro C.C., Brod J.A., Junqueira-Brod T.C., Gaspar J.C., Petrinovic I.A.** Mineralogical and field aspects of magma fragmentation deposits in a carbonate—phosphate magma chamber: evidence from the Catalão I complex, Brazil // *J. South Amer. Earth Sci.*, 2005, v. 18, № 3, p. 355—369.
- Rosenblum S., Mosier E.L.** Mineralogy and occurrence of europium-rich dark monazite. U.S. Geological Survey Professional Paper 1181, Washington, 1983, 67 p.
- Scott K.M.** Solid solution in, and classification of, gossan-derived members of the alunite—jarosite family, Northwest Queensland, Australia // *Amer. Miner.*, 1987, v. 72, p. 178—187.
- Smith A.W.** Biofilms and antibiotic therapy: is there a role for combating bacterial resistance by the use of novel drug delivery systems? // *Adv. Drug Delivery Rev.*, 2005, v. 57, № 10, p. 1539—1550.
- Smith H.A., Barreiro B.** Monazite U-Pb dating of staurolite grade metamorphism in pelitic schists // *Contr. Miner. Petrol.*, 1990, v. 105, № 5, p. 602—615.
- Spear F.S., Pyle J.M.** Apatite, monazite, and xenotime in metamorphic rocks // *Rev. Miner. Geochem.*, 2002, v. 48, № 1, p. 293—335.
- Stoffregen R.E., Alpers C.N.** Woodhouseite and svanbergite in hydrothermal ore deposits; products of apatite destruction during advanced argillic alteration // *Canad. Miner.*, 1987, v. 25, № 2, p. 201—211.
- Takahashi Y., Chatellier X., Hattorid K.H., Katoe K., Fortind D.** Adsorption of rare earth elements onto bacterial cell walls and its implication for REE sorption onto natural microbial mats // *Chem. Geol.*, 2005, v. 219, № 1, p. 53—67.
- Tazaki K.** Biomineralization of layer silicates and hydrated Fe/Mn oxides in microbial mats; an electron microscopical study // *Clays Clay Miner.*, 1997, v. 45, № 2, p. 203—212.
- Tazaki K.** Formation of banded iron-manganese structures by natural microbial communities // *Clays Clay Miner.*, 2000, v. 48, № 5, p. 511—520.
- Tazaki K.** Microbial formation of a halloysite-like mineral // *Clays Clay Miner.*, 2005, v. 53, № 3, p. 224—233.
- Tazaki K.** Clays, microorganisms and biomineralization // *Handbook of clay science. Developments in clay science* / Eds. F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly. V. 1. 2006, p. 477—498.
- Theng B.K.G., Russell M., Churchman G.J., Parfitt R.L.** Surface properties of allophane, halloysite, and imogolite // *Clays Clay Miner.*, 1982, v. 30, № 2, p. 143—149.
- Ueshima M., Tazaki K.** Possible role of microbial polysaccharides in nontronite formation // *Clays Clay Miner.*, 2001, v. 49, № 4, p. 292—299.
- Ueshima M., Mogi K., Tazaki K.** Microbes associated with bentonite // *Clay Sci. Japan*, 2000, v. 39, p. 171—183.
- Vijayaraghavan K., Yun Y.S.** Bacterial biosorbents and biosorption // *Biotechnol. Adv.*, 2008, v. 26, № 3, p. 266—291.

**Waber N.** The supergene thorium and rare-earth element deposit at Morro do Ferro, Poços de Caldas, Minas Gerais, Brazil // *J. Geochem. Explor.*, 1992, v. 45, № 1, p. 113—157.

**Waber N., Schorscher H.D., Peters T.** Hydrothermal and supergene uranium mineralization at the Osamu Utsumi mine, Poços de Caldas, Minas Gerais, Brazil // *J. Geochem. Explor.*, 1992, v. 45, № 1, p. 53—112.

**Williams M.L., Jercinovic M.J., Hetherington C.J.** Microprobe monazite geochronology: understanding geologic processes by integrating composition and chronology // *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 2007, v. 35, p. 137—175.

**Williams C.T., Wall F., Woolley A.R., Phillip S.** Compositional variation in pyrochlore from the Bingo carbonatite, Zaire // *J. African Earth Sci.*, 1997, v. 25, p. 137—145.

*Рекомендована к печати 29 января 2015 г.  
Н.В. Соболевым*

*Поступила в редакцию  
30 сентября 2014 г.*