

НОДУЛЯРНЫЙ МОНАЦИТ ИЗ РОССЫПЕЙ КУЛАРСКОГО КРЯЖА (Арктическая Сибирь, Россия) — СОСТАВ, ОЦЕНКИ ВОЗРАСТА

Е.В. Лазарева¹, С.М. Жмодик^{1,3}, А.В. Прокопьев², Н.С. Карманов¹, А.И. Сергеев²

¹ Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия

² Институт геологии алмаза и благородных металлов СО РАН, 677980, Якутск, просп. Ленина, 39, Россия

³ Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Россия

Нодулярный монацит характеризуется зональным распределением редкоземельных элементов (РЗЭ) и известен в метаморфических породах различных регионов мира. Рассмотрены особенности состава кулар-нерского нодулярного монацита, называемого в русской традиции «куларитом». Черные сланцы Кулар-Нерского террейна, датированные пермским возрастом, значительно обогащены куларитом. Промышленные концентрации куларита известны в россыпях Куларского кряжа. Установлена линейная зависимость содержаний основных лантаноидов, которая описывается формулами $Ce/Nd = 14.39La + 0.0919$ (ф. ед.) и $Ce/Nd = 0.2318La + 0.1135$ (мас. %). Тренд изменения содержания Ce, La, Nd от центра нодулей к краю закономерен и на него попадают все составы монацитов, но составы из отдельных зерен расположены в различных частях тренда. На основании термодинамического моделирования предполагается, что монацит формируется через промежуточное соединение $LnPO_4 \cdot 2H_2O$. Изменения в соотношении Ce-La-Nd в разных зернах отражает разницу Eh-pH условий на начальных этапах формирования центра нодули и постепенное увеличение температуры в ходе дальнейшего роста. Окислительное преобразование в зоне гипергенеза приводит к частичному изменению соотношения Ce, La, Nd в краевых частях. На основании анализа геологической обстановки авторы выдвигают предположение о том, что источником РЗЭ в породах Кулар-Нерского террейна были богатые руды массива Томтор. РЗЭ переносились водами р. Палео-Хатанга в виде наноразмерных частиц монацита, прикрепленных к поверхности глинистых минералов.

Нодулярный монацит (куларит), редкоземельные элементы, Куларский кряж.

NODULAR MONAZITE FROM PLACERS IN THE KULAR RIDGE (Arctic Siberia, Russia): COMPOSITION AND AGE

E.V. Lazareva, S.M. Zhmodik, A.V. Prokopiev, N.S. Karmanov, and A.I. Sergeenko

Nodular monazite occurs in metamorphic rocks worldwide and has zonal REE patterns. This paper focuses on the composition of nodular monazite hosted by Permian black shales of the Kular Ridge in the Kular-Nera terrane. This monazite variety (called *kularite* in the Russian literature) reaches commercial amounts in placers of the area. The contents of Ce, Nd, and La in the analyzed monazite nodules show correlations at $Ce/Nd = 14.39La \pm 0.0919$ (in apfu) and $Ce/Nd = 0.2318La \pm 0.1135$ (in wt.%) and vary regularly from core to rim. All monazite compositions fall on this trend, but specific grains may plot in its different parts. Thermodynamic calculations indicate that monazite forms via an intermediate precursor ($LnPO_4 \cdot 2H_2O$). The Ce:La:Nd changes in different grains record Eh-pH variations during nucleation and a gradual temperature increase during subsequent growth. The Ce:La:Nd ratio changes partly in grain rims as a result of oxidative dissolution. Judging by the tectonic setting, REE came to the Kular-Nera rocks from the weathered Tomtor Nb-REE deposit, being transported by the Paleo-Khatanga River with monazite nanoparticles bound to the surface of clay minerals.

Nodular monazite (kularite), rare-earth elements, Kular Ridge

ВВЕДЕНИЕ

Минералы группы монацита являются источником РЗЭ, востребованных современной промышленностью. Геология и типы промышленных месторождений РЗЭ весьма разнообразны: дифференцированные массивы аптаитовых нефелиновых сиенитов, массивы ультраосновных щелочных пород и карбонатитов, метасоматиты по гранитоидам щелочного ряда, щелочные метасоматиты в зонах региональных разломов, коры выветривания и продукты их переотложения [McKie, 1962; Lottermoser, 1988; Mariano, 1989; Waber, 1992; de Toledo et al., 2004; Castor, Hedrick, 2006; Методические рекомендации....

2007; Chakmouradian, Wall, 2012; Лазарева и др., 2015]. Накопление РЗЭ происходит также в углеродистых и/или фосфатоносных осадках. Известными примерами являются повышенные концентрации РЗЭ (наряду с ураном) в биокластических фосфоритах Мангышлака [Столяров, Ивлева, 2004] и угленосных отложениях [Wang, 2009]. Самым распространенным минералом РЗЭ является монацит — фосфат преимущественно легких лантаноидов (La-Gd)(PO₄). В зависимости от преобладания одного из элементов выделяют монацит-(Ce), -(La), -(Nd), -(Sm). В связи с устойчивостью к выветриванию известны значительные россыпные скопления монацитов [Overstreet, 1967; Rosenblum, Mosier, 1983; Россыпные месторождения..., 1997; Dill et al., 2012].

В некоторых случаях в метаосадочных породах (углеродсодержащих сланцах, алевролитах, песчаниках и т.д.) РЗЭ накапливаются в виде аутигенного монацита, так называемого черного, темного или нодулярного монацита [Matzko, Overstreet, 1976; Read et al., 1987; Burnotte et al., 1989], который в последние годы чаще называют аутигенным или метаморфическим монацитом [Rasmussen, Muhling, 2009; Ćorjaková et al., 2011; Muhling et al., 2012; Alipour-Asll et al., 2012]. Условия формирования такого монацита во многом неясны, хотя в практическом отношении монацитсодержащие отложения представляют значительный интерес. Минерал, формируясь в осадках в процессе диагенеза и/или метаморфизма, после разрушения пород накапливается в россыпях [Кременецкий, 1993; Россыпные месторождения..., 1997]. Подобный монацит описан в углеродсодержащих и черносланцевых отложениях различного возраста и сопутствующих россыпях различных частей мира: Тайвань, Пакистан, Иран, Бангладеш, Таиланд (Азия), Англия, Бельгия, Франция, Италия, Испания (Европа), Марокко, Нигерия, Габон, Заир, Мадагаскар (Африка), Аляска, Монтана, Квебек (Северная Америка), Перу, Боливия (Южная Америка), Австралия, Тасмания и т. д. [Matzko, Overstreet, 1977; Cooper et al., 1983; Rosenblum, Mosier, 1983; Read et al., 1987; Burnotte et al., 1989; Evans, Zalasiewicz, 1996; Lev et al., 2000; Cabella et al., 2001; Alipour-Asll et al., 2012; Muhling et al., 2012; Halpin et al., 2014; и т. д.].

На территории России темный монацит установлен в россыпях р. Удереи на юге Енисейского кряжа (первое описание подобного монацита в мире) [Земель, 1936]. В коренных породах темный монацит приурочен к черным сланцам удерейской свиты. Минерал широко распространен: на северо-востоке России, включая Якутию (Верхоянская складчатая область), бассейн Колымы и Чукотский полуостров; в Приморском крае; на Полярном Урале (Тиманский кряж); в Вятско-Камской впадине [Некрасова, 1972, 1990; Сергеевко, 1975; Некрасов, Некрасова, 1983, 1995; Юшкин, Котов, 1987; Тянь и др., 2000; Колонин и др., 2010; Осовецкий и др., 2011]. В российской традиции нодулярный монацит называется «куларитом» [Некрасов, Некрасова, 1983], по месту находки в шлихах из четвертичных отложений Куларского кряжа (Республика Саха (Якутия)), где минерал накапливается в значительных количествах [Некрасова, 1972, 1990; Россыпные месторождения..., 1997]. Нодулярный монацит попадает в россыпь из коры выветривания черносланцевых отложений пермского возраста, также содержащих значительные концентрации благородных металлов.

В первой обобщающей работе темный монацит описан как содержащий значительные количества Eu и малые Th [Rosenblum, Mosier, 1983]. Большинство выделений темного монацита из различных частей мира обладают общими чертами — это округлые зерна, из-за чего монацит также носит название «нодулярный». По сути, нодули монацита представляют собой агрегат различных минералов в монацитовой матрице, со значительным количеством включений SiO₂ (опала или кварца), плагиоклаза, слюд, рутила, сульфидов и т. д. [Юшкин, Котов, 1987; Burnotte et al., 1989; Тянь и др., 2000; Осовецкий и др., 2011; Alipour-Asll et al., 2012]. Нодули монацита отличаются зональностью в распределении РЗЭ: центральная часть представлена Nd- или Nd-Ce разновидностью минерала, обогащена Eu, Gd, Tb, Dy; края — La-Ce разновидностью [Muhling et al., 2012].

Монацит представляет не только большой экономический интерес, но и является тонким геохимическим минералом-индикатором, используемым в геохронологии диагенеза и метаморфизма [Evans, Zalasiewicz, 1996; Lev et al., 2000; Rasmussen et al., 2007], а также в качестве геотермометра для определения температуры регионального метаморфизма [Pyle et al., 2001]. Дискуссионным остается вопрос о механизмах формирования нодулярной разновидности монацита. В данной работе представлены результаты изучения состава зерен нодулярного монацита (куларита) из россыпи Куларского кряжа и обсуждается возможный механизм формирования закономерной зональности в распределении РЗЭ в нодулях. Методом Th-U-Pb химического датирования с применением сканирующей электронной микроскопии с энерго- и волново-дисперсионным микроанализатором (СЭМ-ЭДС-ВДС) выполнены первые оценки возраста зерен.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Состав и микроморфология зерен куларита исследованы на сканирующем электронном микроскопе MIRA 3 LMU (Tescan Orsay Holding) с системами микроанализа Aztec Energy/INCA Energy 450+ XMax 80 и INCA Wave 500 (Oxford Instruments Nanoanalysis Ltd), позволяющими изучать наноразмер-

Таблица 1.

**Пределы обнаружения (3 сигма критерий) элементов
при анализе монацита и минеральных включений на ЭДС**

Элемент	Предел обнаружения, %	Стандарт	Элемент	Предел обнаружения, %	Стандарт
O	0.42	SiO ₂	La	0.36	LaPO ₄
F	0.40	BaF ₂	Ce	0.48	CePO ₄
Al	0.08	Al ₂ O ₃	Pr	0.42	PrPO ₄
Si	0.08	SiO ₂	Nd	0.50	NdPO ₄
P	0.16	Ca ₂ P ₂ O ₇	Sm	0.44	SmPO ₄
K	0.06	KAlSi ₃ O ₈	Eu	0.42	EuPO ₄
Ca	0.06	Ca ₂ P ₂ O ₇	Gd	0.44	GdPO ₄
Mn	0.22	Mn _{met}	Tb	0.42	TbPO ₄
Fe	0.18	Fe _{met}	Dy	0.38	DyPO ₄
Sr	0.24	SrF ₂	Th	0.34	ThO ₂
Ba	0.26	BaF ₂	U	0.28	UO ₂

ные частицы (Аналитический центр ИГМ СО РАН). Условия проведения исследований: ускоряющее напряжение — 20 кВ, ток зонда — 1.5 нА. При данных режимах измерения разрешение рентгеновского спектрометра составляет 126—127 эВ на линии MnK_α, а размер зонда — 12 нм. Локальность анализа определяется размером области генерации рентгеновского излучения, которая достигает величины 3—5 мкм, в зависимости от среднего атомного номера образца и длины волны характеристического рентгеновского излучения. Время набора спектра на кобальте при количественной оптимизации и при определении состава минералов составляло 60 с. В качестве аналитического сигнала использованы интегральные интенсивности линий K-серий для элементов с атомным номером < 30, L-серий для остальных элементов, кроме урана, тория и свинца, для которых использованы линии M-серии. Пределы обнаружения при данных условиях анализа и использованные образцы сравнения приведены в табл. 1. Погрешность определения основных компонентов (C > 10—15 мас. %) обычно не превышает 1 отн. %. Погрешность определения компонентов с концентрациями 1—10 мас. % лежит в диапазоне 2—6 отн. % и обычно не превышает 10 отн. %. При концентрациях вблизи предела обнаружения погрешность может достигать величины 20—30 отн. %. Для построения карт распределения элементов применяли сканирование поверхности образцов в течение 14—15 ч в режиме «True map».

Для оценки возраста содержание U и Pb определяли на волновом спектрометре по линиям UM_β и PbM_α, при токе пучка электронов 20 нА. Время набора спектра на пиках линии и фоне составляло 800 и 200 с для U и Pb соответственно. Одновременно на ЭДС определяли содержание Th и других элементов, живое время набора спектров при этом составляло 1500 с. Пределы обнаружения при данных условиях анализа составили 0.034, 0.016 и 0.046 мас. % для UO₂, PbO и ThO₂ соответственно. В качестве образцов сравнения использованы UO₂, Pb₂P₂O₇ и ThO₂. С применением волнового спектрометра установлено, что содержание Y₂O₃ в монаците не превышает 0.1 мас. %.

Обработка результатов. Из 324 точечных анализов семи нодулей было выбрано 212 анализов. Отбракованы суммы ниже 97.8 мас. % и анализы, на результаты которых оказали влияние минералы включений. При выбраковке данных были исключены анализы, содержащие одновременно повышенные содержания Si, Al, Na, K, Fe. Массовые проценты пересчитали в формульные единицы, и полученные данные использовали для построения трехкомпонентных диаграмм и выявления корреляционных зависимостей. Матрица данных проанализирована при помощи факторного анализа по методу главных компонент с варимакс вращением (программный комплекс Statistica 6.0). Определение возраста проведено по 37 анализам.

Для иллюстрации возможности формирования фосфатов РЗЭ построены Eh-pH диаграммы с помощью программного комплекса 7.1 HSC. Термодинамические данные, использованные в работе, приведены в табл. 2. Все данные взяты из базы данных программного пакета 7.1 HSC [HSC Chemistry 5.0, 2002]. Были построены две диаграммы для температур 25 и 100 °С в системе P—Ce—La—Nd—H₂O при содержании P — [10⁻⁶], Ce — [10⁻⁹], La — [10⁻⁹], Nd — [10⁻⁹] моль. Для построения и выявления полей устойчивости твердых соединений церия использовался режим Combine и исключены из расчета некоторые формы церия в растворе (см. табл. 2).

**ПОЛОЖЕНИЕ И КРАТКАЯ ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА
ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЯ**

Выделяют два ореола (Северо-Верхоянский и Куларский), в пределах которых аллювиальные отложения многих ручьев и рек обогащены нодулярным монацитом (рис. 1). Исследованные зерна ноду-

Таблица 2. Термодинамические данные, использовавшиеся для расчета Eh-pH диаграмм в системе P—Ce—La—Nd—H₂O при 25 и 100 °C (данные базы данных HSC 7.11)

Компонент	ΔG , 25 °C	ΔG , 100 °C	Компонент	ΔG , 25 °C	ΔG , 100 °C
	ккал/мол			ккал/мол	
CeO _{2(s)}	-245.301	-241.464	La(OH)3(a)	-275.985	-261.167
Ce ₂ O _{3(s)}	-411.587	-406.200	LaOH(+2a)	-209.524	-207.075
Ce(OH) _{3(s)}	-303.570	-294.982	LaPO ₄ (a)	-405.217	-387.931
CePO _{4(s)}	-433.951	-426.708	Nd ₂ O ₃	-411.436	-406.245
CePO ₄ *2H ₂ O	-545.820	-531.383	Nd(OH) ₃	-304.663	-296.362
Ce(+4a)	-121.348	-117.275	NdPO ₄	-423.461	-415.996
Ce(+3a)	-161.628	-159.853	Nd(PO ₃) ₃	-766.726	-750.107
Ce(+2a)	-74.898	-75.978	NdPO ₄ ·2H ₂ O	-566.731	-552.384
CeH ₂ PO ₄ (+2a)	-435.081	-423.747	Nd(+4a)	-47.031	-43.082
CeO(+a)	-205.111	-203.560	Nd(+3a)	-160.644	-158.881
CeO₂(-a)	-217.402	-213.183	Nd(+2a)	-100.198	-101.152
CeO₂H(a)	-239.554	-235.941	NdH ₂ PO ₄ (+2a)	-433.938	-422.491
Ce(OH) ₃ (a)	-274.154	-259.253	NdO(+a)	-203.068	-201.486
Ce(OH) ₄ (a)	-271.429	-251.736	NdO ₂ (-a)	-218.630	-214.378
CeOH(+3a)	-178.830	-175.591	NdO ₂ H(a)	-237.911	-234.273
CeOH(+2a)	-209.611	-207.150	Nd(OH) ₃ (a)	-273.239	-258.368
Ce(OH) ₂ (+2a)	-224.250	-219.575	NdOH(+2a)	-206.797	-204.313
CePO ₄ (a)	-403.386	-386.017	NdPO ₄ (a)	-402.211	-384.873
La ₂ O ₃	-407.860	-402.614	H ₃ PO ₄	-267.428	-258.377
LaO ₂ H	-239.621	-234.902	H ₃ PO ₄ ·0.5H ₂ O	-296.848	-285.391
La(OH) ₃	-305.945	-298.021	HPO ₃ (a)	-216.121	-211.194
La(OH) ₃ (am)	-307.365	-299.671	H ₃ PO ₂ (a)	-125.086	-119.820
LaPO ₄	-425.785	-418.398	H ₃ PO ₃ (a)	-204.774	-198.223
La(PO ₃) ₃	-764.090	-747.187	H ₃ PO ₄ (a)	-274.706	-266.194
LaPO ₄ *2H ₂ O	-569.549	-555.158	HPO ₃ (-2a)	-193.968	-183.926
La(+3a)	-163.997	-162.501	HPO ₄ (-2a)	-261.949	-249.003
La(+2a)	-77.666	-78.965	H ₂ PO ₂ (-a)	-122.370	-115.972
LaH ₂ PO ₄ (+2a)	-437.575	-426.212	H ₂ PO ₃ (-a)	-202.326	-194.721
LaO(+a)	-204.935	-203.375	H ₂ PO ₄ (-a)	-271.786	-261.499
LaO ₂ (-a)	-216.948	-212.712	PO ₄ (-3a)	-245.098	-228.350
LaO ₂ H(a)	-239.289	-235.685			

Примечание. Полу жирным шрифтом выделены данные, исключенные при расчете поля устойчивости CePO₄·2H₂O.

лярного монацита получены из шлихов промышленной россыпи золота и монацита руч. Урасалах на Куларском кряже. Россыпь приурочена к древней коре выветривания, содержание монацита колеблется от 4 до 7 кг/м³. Рассматриваемый нами район относится к Кулар-Нерскому террейну, который располагается в координатах ~70.0°N, 134.3°E, примерно в 135 км южнее моря Лаптевых (см. рис. 1). Пермские и триасовые осадочные толщи прорываются Куларским гранитным плутоном [Harris et al., 2013].

В карбоне—перми произошла крупномасштабная коллизия между Европейским, Казахским и Сибирским палеоконтинентами [Хаин, 2001]. Карский террейн столкнулся с северным краем Сибирского палеоконтинента [Metelkin et al., 2005]. В результате чего в Западной Сибири, на Таймыре и Забайкалье начали формироваться горные массивы и возвышенности. Начиная с позднеурнейского периода, площадь суши Сибирского палеоконтинента (Ангарида) начала увеличиваться за счет сокращения площади окраинных морей [Клец, 2005]. Уже к среднему карбону между Карским блоком и Сибирской плитой остается узкая полоска Таймырского окраинного моря, которая к пермскому периоду трансформировалась в реку (Палео-Хатанга) субширотного простирания, текущую с запада на восток по краю Сибирской платформы [Ershova et al., 2016]. Речная система переносила массы обломочного материала в сторону Верхоянской пассивной континентальной окраины, в результате чего на ней образовалась гигантская призма прибрежно-морских, дельтовых и шельфовых обломочных осадочных пород [Про-

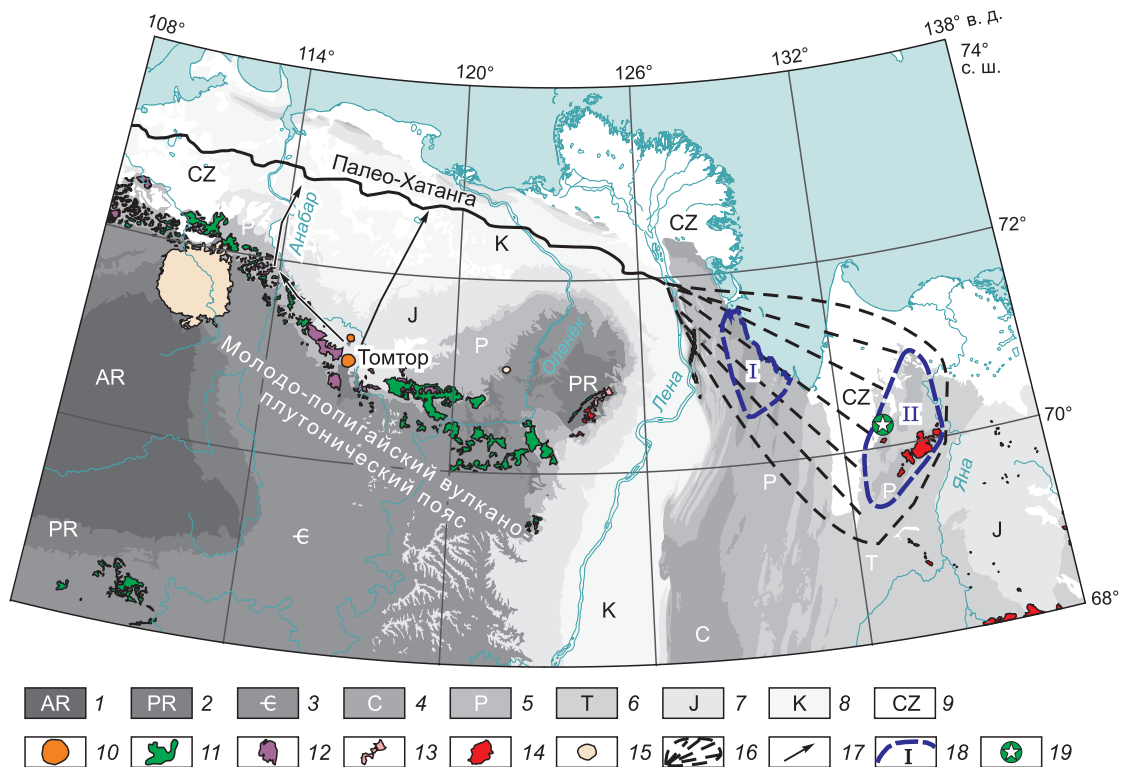


Рис. 1. Геологическая схема района с местом отбора образцов.

1—8 — геологические комплексы: 1 — архейские; 2 — протерозойские; 3 — кембрийские; 4 — каменноугольные; 5 — пермские; 6 — триасовые; 7 — юрские; 8 — меловые; 9 — кайнозойские отложения; 10 — щелочные массивы Уджинского поднятия; 11 — долериты; 12 — туфы, базальты; 13 — субвулканические риолиты; 14 — граниты; 15 — астроблемы; 16 — дельта Палео-Хатанги; 17 — возможные направления сноса вещества с массива Томтор; 18 — ореолы распространения нодулярного монацита: I — Северо-Верхоянский и II — Куларский; 19 — место отбора образцов.

korpiev et al., 2008; Harris et al., 2013]. Северо-Верхоянский и Куларский ореолы распространения нодулярного монацита связаны с черносланцевыми отложениями и территориально сопоставляются с дельтой Палео-Хатанги. На границе перми и триаса и в раннем триасе на Сибирской платформе широко проявился трапповый магматизм с образованием вулканических толщ, обломки пород которых широко распространены и в триасовых отложениях Кулар-Нерского террейна.

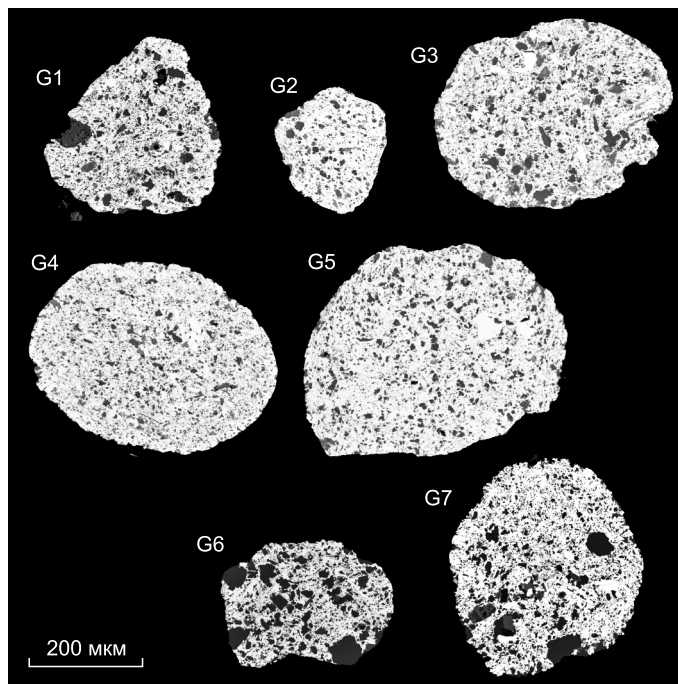
РЕЗУЛЬТАТЫ

Морфология и минеральный состав нодулей монацита. Было изучено семь зерен темного монацита (куларита). Зерна имеют округлые формы, и их размеры варьируют от 200 до 400 мкм в поперечнике (рис. 2). Монацит в зернах занимает от 49.5 до 71 % площади среза. Размеры и количество включений в различных зернах неодинаковы. Наиболее мелкие включения составляют в поперечнике 1 мкм и менее, максимальные — 60 мкм (см. рис. 2). На примере зерна G4 показано, что наиболее распространены включения кварца, вероятнее всего, обломочного происхождения из осадочных отложений, в которых формировались нодули монацита. Но встречаются тонкие (около 1 мкм и менее) выделения SiO_2 с округлыми краями, возможно, аутигенного происхождения, образовавшиеся одновременно с монацитом (рис. 3). Значительное количество включений представлено каолинитом и гидроксидами железа. Как правило, минералы образуют агрегаты — каолинит в центре, гетит по краям отдельного включения. Мусковит и альбит (без примеси Са) распространены в виде включений. Редко в виде очень мелких частиц встречаются оксиды титана. При поэлементном картировании внутри монацита выявлены единичные включения соединений кальция, очень мелкие, чтобы точно их диагностировать. В зерне G7 установлен циркон.

Распределение элементов в нодулях. Исследование распределения элементов методом элементного картирования (рис. 4) и построения профилей по точечным анализам от края через центр зерен (рис. 5) показало, что почти все зерна не являются целыми нодулями. Зерно G1 представляет фрагмент

Рис. 2. Внешний вид изученных зерен:

светлое — монацит, темное — включения. Аншлиф, фото со сканирующего электронного микроскопа (BSE) MIRA 3 LMU (Tescan Orsay Holding).



краевой части нодули; зерно G2 — фрагмент центральной части крупной нодули (рис. 5, G2), о чем свидетельствует равномерное распределение РЗЭ. Остальные зерна в меньшей мере повреждены и только зерно G4 выглядит ненарушенным.

Зерна по распределению редкоземельных элементов разделяются на два типа. К первому относятся зерна G3, G4, G7 (см. рис. 4, 5), в них центр обогащен Nd, средними и тяжелыми РЗЭ, к краям их содержания снижаются и резко возрастают в самых краевых частях (см. рис. 5, G4, G7; табл. 3). Ко второму типу относятся зерна G5 и G6, которые состоят из двух четких зон, различаемых на элементных картах (см. рис. 4) и профилях (см. рис. 5). В каждой зоне от центра к краю содержание средних и тяжелых РЗЭ снижается (см. рис. 5, G5, G6). Хотя зерно G4 и отнесено к первому типу, в нем также наблюдается слабовыраженная зональность, которая фиксируется и на профилях распределения Nd и Pr (см. рис. 5, G4).

Наиболее высокое содержание Nd (23.3 мас. %; 0.37 формульные единицы (ф. ед.)) установлено в центре зерна G4, минимальное — в краевой части зерна G3 (5.6 мас. % Nd; 0.09 ф. ед.). Содержание Ce колеблется от 16.6 (G4, 0.3 ф. ед.) до 32.4 (G6, 0.5 ф. ед.) мас. %, La — от 2.9 (G4, 0.06 ф. ед.) до 20.2 (G7, 0.35 ф. ед.), Pr — от 1.6 (G7, 0.026 ф. ед.) до 4.5 (G7, 0.075 ф. ед.) мас. %, Sm — от < 0.43 (G7) до 8.8 (G5, 0.13 ф. ед.) мас. % (см. рис. 5). Содержание Eu в большинстве анализов ниже предела обнаружения, но в ядрах может достигать 1.7 мас. % (G2, 0.026 ф. ед.). Содержание Gd только в 11 анализах из 212 ниже предела обнаружения, но в большинстве случаев колеблется от 0.47 (G6, 0.006 ф. ед.) до 4.3 (G4, 0.065 ф. ед.) мас. %. Содержания Tb и Dy в ядрах могут достигать 1.0 и 1.3 мас. % (G4). Помимо редкоземельных элементов в монаците установлены примеси Th, Ca, Sr, Si.

Наклон хондрит-нормированных графиков распределения РЗЭ меняется от центра нодули $(La/Nd)_n = 0.3$, рис. 6, №12) к краю $(La/Nd)_n = 6.2$, рис. 6, № 2). В средней части, наиболее обогащенной Ce, наблюдается отчетливая положительная аномалия церия от 1.16 до 1.45.

Несмотря на общую закономерность обогащения центральной части нодули средними и тяжелыми, а краев легкими лантаноидами, между отдельными редкоземельными элементами парные линейные зависимости наблюдаются только внутри центральной или краевой частей. Области максимальных содержаний отдельных элементов смещены относительно друг друга. При анализе всей совокупности данных, устанавливается линейная зависимость между содержанием La и отношением Ce/Nd (см. рис. 7), описываемая формулой (1), в ат. % и формулой (2) в мас. %.

$$Ce_{\text{ф.ед.}} / Nd_{\text{ф.ед.}} = 14.39La_{\text{ф.ед.}} + 0.0919, \quad (1)$$

$$Ce/Nd = 0.2318La + 0.1135. \quad (2)$$

В центральной части зависимость очень четкая и почти выстраивается в линию на графике (рис. 7).

На трехкомпонентной Ce—La—Nd диаграмме все составы, полученные при анализе семи зерен, укладываются в четкую линию тренда закономерного изменения соотношения редкоземельных элементов от центра к краю нодули/зоны. От центра сначала снижается содержание Nd и возрастает Ce, при слабом изменении содержания La, затем увеличивается содержание La и снижается Ce, при слабом изменении содержания Nd (рис. 8). Подобные линии трендов наблюдаются и на тройных диаграммах Ce—La—Pr, Ce—La—Sm и т. д., но расположение и конфигурация трендов отличаются (см. рис. 8). Точки составов различных микроучастков наименее нарушенных зерен располагаются в различных частях генерального тренда. Только в зерне G4 составы монацита полностью повторяют генеральный тренд (рис. 9), и поэтому эти данные приведены в табл. 3. В зернах G3 и G7 центр имеет меньшие со-

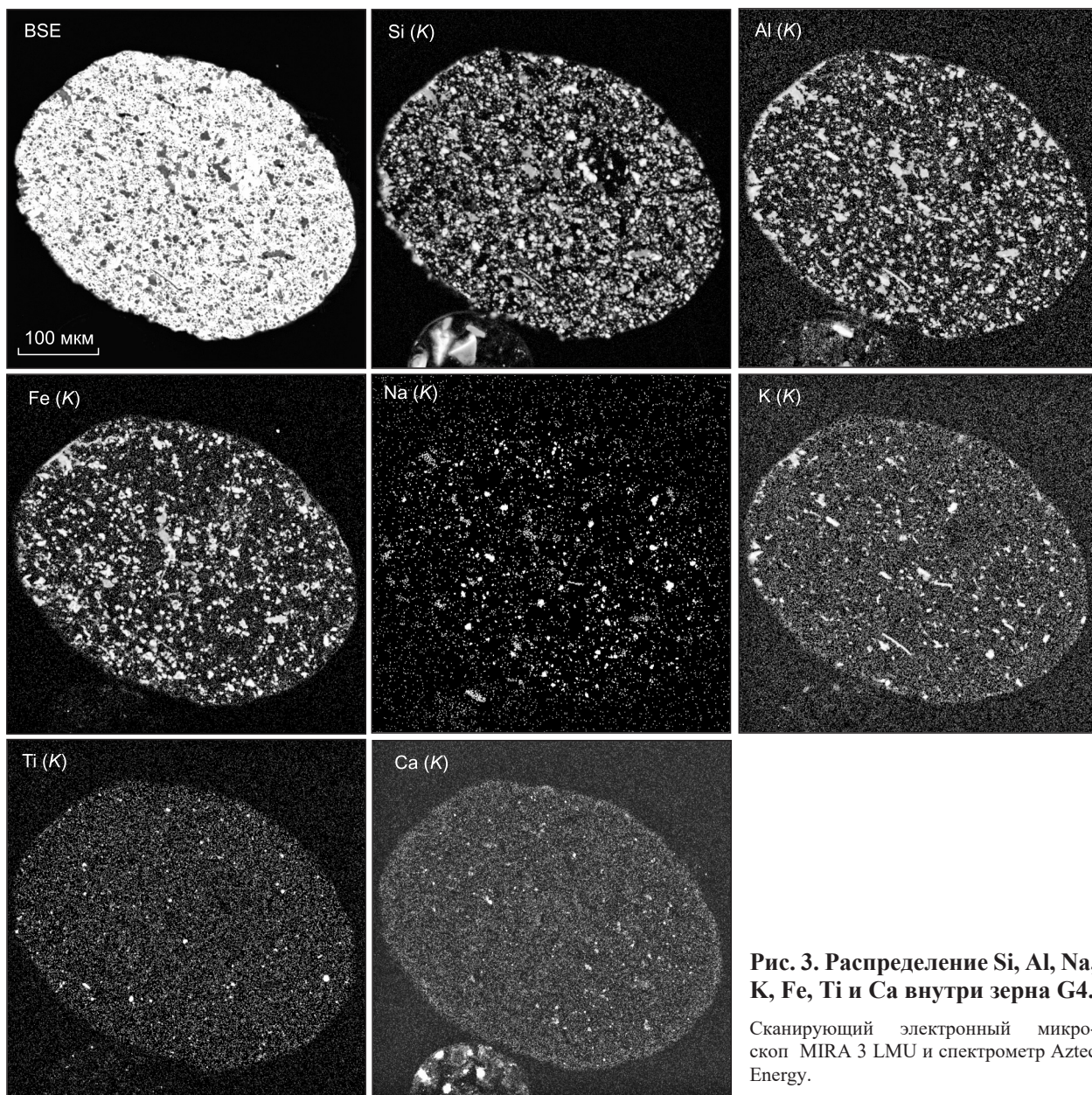


Рис. 3. Распределение Si, Al, Na, K, Fe, Ti и Ca внутри зерна G4.

Сканирующий электронный микроскоп MIRA 3 LMU и спектрометр Aztec Energy.

держания Nd по сравнению с центрами зерен G4, G5 и G6. Зерно G5, несмотря на наличие двух зон, сложено преимущественно монацитом с преобладанием Nd. Точки составов двух зон зерна G6 попадают в различные части тренда (см. рис. 9).

От единой линии тренда отделяются только составы самых краевых (граничных) частей зерен. Это очень заметно на диаграммах Ce—La—Nd и Ce—La—Sm и менее на диаграмме Ce—La—Pr. Наиболее четко это проявлено для зерна G4, имеющего на границе зону, обогащенную Th. Краевой частью нодулей является узкая кайма мощностью не более 5 мкм. На элементных картах хорошо видно, что граничная часть зерна G4 наряду с Th, обогащена Ca (см. рис. 3) и Nd (см. рис. 4), а на профилях отчетливо проявлено обогащение Sr (рис. 5). Хондрит-нормированный график распределения элементов в краевой зоне отличается от графиков, построенных для внутренних частей нодули (см. рис. 6, №1).

Обогащенное Th тонкое кольцо в нодулях темного монацита описано неоднократно [Chenevy, Cook, 1993; Rasmussen et al., 2007; Meffre et al., 2008; и др.]. Оно может быть расположено на краю, в центре или одновременно и на краю, и в центре нодули. Иногда авторы публикаций не акцентируют на нем внимание, но по приводимым анализам видно, что в нодулях есть участки, обогащенные торием [Некрасова, 1990; Alipour-Asll et al., 2012]. В шести изученных нами зернах наблюдаются участки или зона, обогащенные торием. В нодулях с одной зоной торием обогащен край (G1, G3, G4, G7), а в зернах с двумя зонами (G5, G6) — граница между ними. Как показано на примере нодулей темного монацита

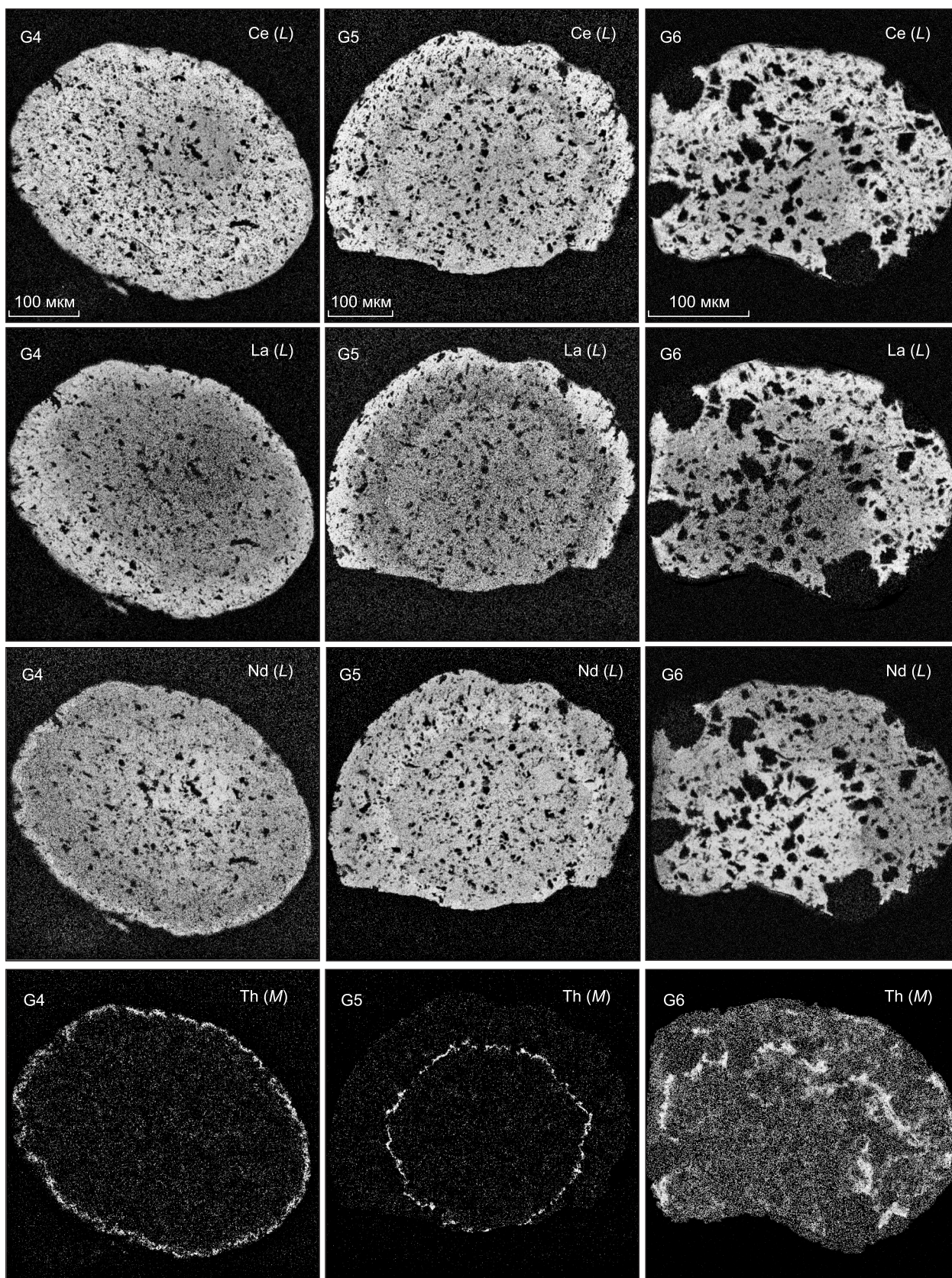


Рис. 4. Распределение Ce, La, Nd и Th внутри зерен G4, G5, G6.

То же, что и на рис. 2.

Рис. 5. Распределение элементов по профилям внутри зерен.
 По горизонтальной оси расстояние между точками измерений с шагом 10 мкм для G5 и 20 мкм для остальных нодулей.

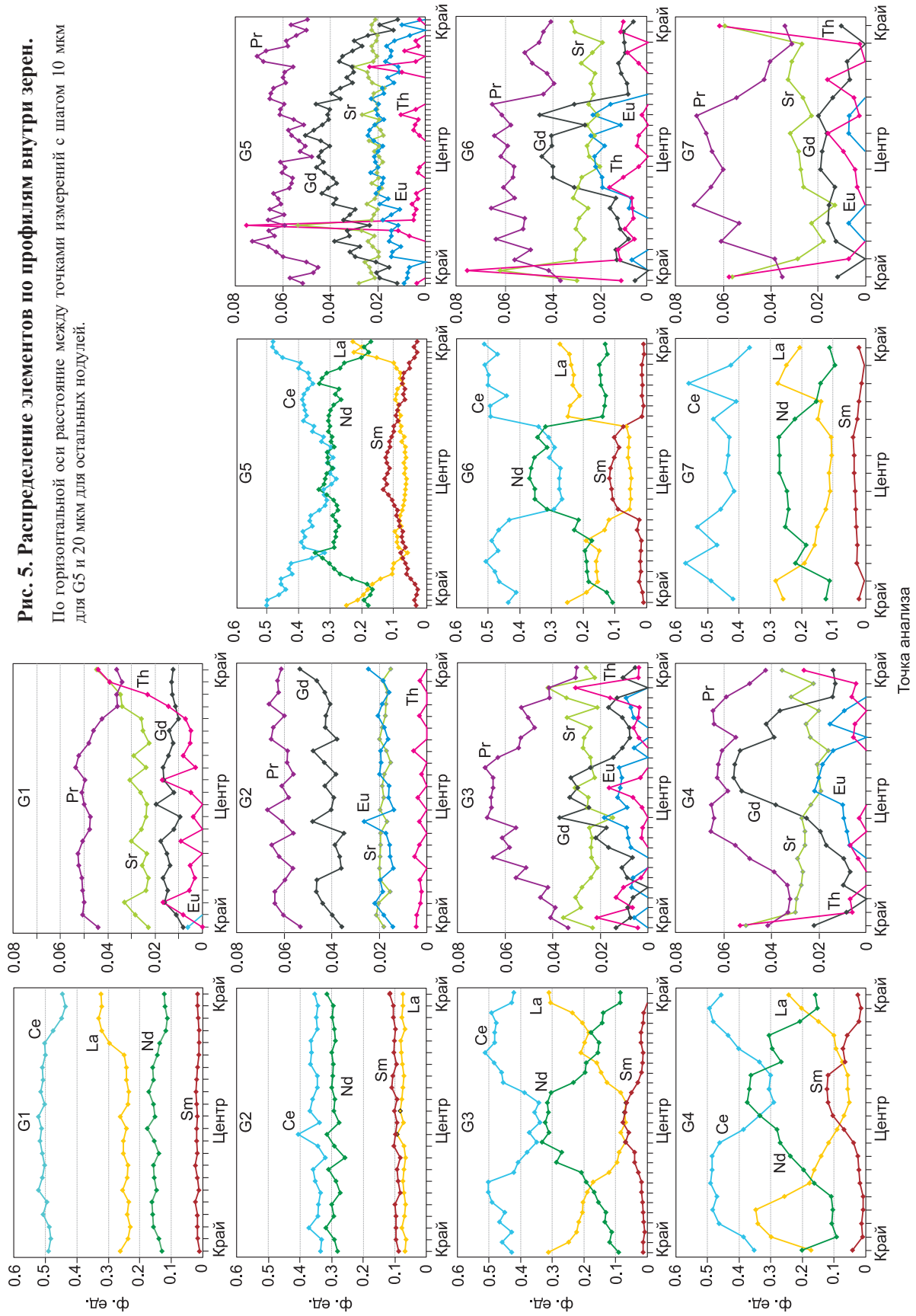


Таблица 3.

Состав разностей монацита, слагающих зерно G4

Компонент	G4-20	G4-19	G4-18	G4-17	G4-14	G4-13	G4/2-10	G4/2-11	G4/2-14	G4/2-15	G4/2-17	G4/2-19	G4/2-21
Сумма	99.89	101.86	99.49	99.32	100.24	102.58	102.05	100.38	101.96	99.99	101.61	99.26	98.99
SiO ₂	0.43	2.72	1.43	0.53	0.47	0.51	0.45	0.39	0.45	0.56	0.68	1.26	0.60
Fe ₂ O ₃	нпо	0.54	нпо	нпо	нпо	0.44	0.70	нпо	0.34	нпо	нпо	нпо	нпо
CaO	0.17	нпо	0.11	»	»	0.11	нпо	0.17	нпо	0.10	»	0.10	0.35
SrO	1.55	1.02	1.41	0.84	0.70	0.90	0.76	0.95	0.82	1.14	1.01	1.37	2.11
Ce ₂ O ₃	31.68	35.55	34.00	28.88	20.63	20.91	21.01	21.48	26.75	31.54	36.53	36.01	28.32
La ₂ O ₃	16.72	14.47	10.50	6.65	3.85	3.85	3.71	3.94	5.51	7.85	11.62	17.10	19.78
Pr ₂ O ₃	2.95	3.55	4.17	4.31	4.19	4.28	4.14	4.51	5.14	4.62	4.24	3.19	2.62
Nd ₂ O ₃	11.35	11.30	15.01	20.83	25.53	25.84	26.21	25.12	22.22	19.19	14.92	9.11	8.89
Sm ₂ O ₃	1.82	1.12	1.68	4.09	8.77	8.95	8.84	8.31	5.89	2.86	1.45	0.72	1.30
Eu ₂ O ₃	нпо	нпо	нпо	0.66	1.03	1.35	1.05	1.11	0.85	нпо	нпо	нпо	нпо
Gd ₂ O ₃	1.07	1.05	1.11	2.67	4.03	4.20	4.09	3.92	3.28	1.79	0.92	0.54	0.78
Tb ₂ O ₃	нпо	0.63	нпо	0.58	1.02	0.94	0.86	нпо	0.67	0.53	0.58	0.45	0.51
Dy ₂ O ₃	0.46	0.59	»	1.00	1.45	1.24	1.22	0.68	1.06	0.79	0.56	0.56	0.50
ThO ₂	2.94	0.52	0.72	нпо	нпо	нпо	нпо	0.55	нпо	нпо	нпо	0.50	5.34
P ₂ O ₅	28.76	28.80	29.35	28.28	28.57	29.06	29.01	29.26	28.99	29.03	29.10	28.34	27.89

Формульные единицы (O=4)

Si	0.017	0.103	0.056	0.022	0.019	0.020	0.018	0.015	0.018	0.022	0.027	0.050	0.025
Sr	0.035	0.022	0.032	0.020	0.016	0.021	0.017	0.021	0.019	0.026	0.023	0.032	0.050
Ce	0.458	0.494	0.483	0.435	0.300	0.306	0.301	0.301	0.388	0.448	0.524	0.526	0.428
La	0.243	0.203	0.150	0.101	0.056	0.057	0.053	0.056	0.080	0.112	0.168	0.252	0.301
Pr	0.042	0.049	0.059	0.065	0.061	0.062	0.059	0.063	0.074	0.065	0.060	0.046	0.039
Nd	0.160	0.153	0.208	0.306	0.363	0.368	0.366	0.344	0.314	0.266	0.209	0.130	0.131
Sm	0.025	0.015	0.022	0.058	0.120	0.123	0.119	0.110	0.080	0.038	0.020	0.010	0.018
Eu	—	—	—	0.009	0.014	0.018	0.014	0.015	0.011	—	—	—	—
Gd	0.014	0.013	0.014	0.036	0.053	0.056	0.053	0.050	0.043	0.023	0.012	0.007	0.011
Tb	0	0.008	—	0.008	0.013	0.012	0.011	—	0.009	0.007	0.007	0.006	0.007
Dy	0.006	0.007	—	0.013	0.019	0.016	0.015	0.008	0.013	0.010	0.007	0.007	0.007
Th	0.026	0.005	0.006	—	—	—	—	0.005	—	—	—	0.005	0.050
P	0.96	0.93	0.96	0.99	0.96	0.98	0.96	0.95	0.97	0.95	0.96	0.96	0.97

Примечание. нпо — ниже предела обнаружения; прочерк — данные отсутствуют.

из архейских осадочных отложений Австралии [Rasmussen et al., 2007], торием могут быть обогащены края обеих зон. Но встречаются зерна только с одной обогащенной торием областью в средней части нодулы [Muhling et al., 2012]. В нашем случае внешнее ториевое кольцо в зернах с двумя зонами (G5 и G6) не просматривается, но, возможно, оно просто не сохранилось из-за истирания края в россыпи. В изученных нами зернах содержание Th колеблется от значений ниже предела обнаружения до 10.3 мас. %, при среднем 1.5 и медиане 0.5 мас. %.

Замещение REE³⁺ на Th⁴⁺ в монаците может быть скомпенсировано или замещением фосфора на кремний (REE³⁺ + P⁵⁺ = Si⁴⁺ + Th⁴⁺), что отражает частичную смесимость монацита и хаттонита ThSiO₄ или входением в структуру двухвалентного катиона (M), т. е. 2REE³⁺ = Th⁴⁺ + M²⁺. Наиболее известно парное замещение 2REE³⁺ = Th⁴⁺ + Ca²⁺, отражающее ряд смесимости монацит-чералит CaTh(PO₄)₂ (известного также как брабантит (brabantite)). Но после установления в природных фосфатах PЗЭ значительных содержаний Sr (до 8.33 мас. % SrO) [Chakhmouradian, Mitchell, 1998] были синтезированы Sr-, Ba-, Pb- аналоги чералита (брабантита) [Montel et al., 2002].

В изученных авторами зернах монацита содержания Ca не превышают 0.4 мас. %, среднее составляет 0.09 мас. %. Содержания Sr выше и достигают 3.0 мас. %, среднее составляют 1.04 мас. %. На профилях (см. рис. 5) хорошо видно, что содержание Sr увеличивается вместе с увеличением содержания Th. Статистические параметры были рассчитаны для анализов, выполнявшихся при определении возраста (37 анализов) монацитов. Коэффициент корреляции между Th и суммой Ca+Sr составляет 0.95, а количество формульных единиц Th и Ca+Sr фактически совпадают (Ca_{ф.ед.} + Sr_{ф.ед.} = 0.9544Th_{ф.ед.} +

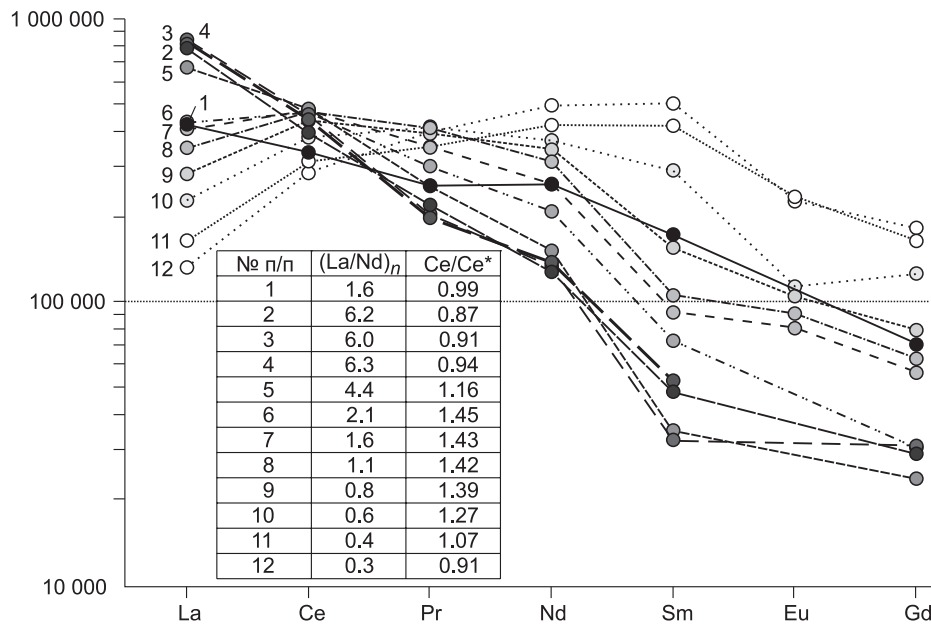


Рис. 6. Содержания REE в монаците от края (1) к центру (12) зерна G4,

нормированные на хондрит, величина аномалии Ce/Ce* рассчитана по формуле $(Ce/(La + Nd))_n^{1/2}$.

+ 0.0144). Для пары Th-Si корреляции не выявлено. Таким образом, увеличение содержания Th^{4+} в изученном монаците компенсируется согласно формуле $2REE^{3+} = Th^{4+} + (Sr > Ca)^{2+}$.

Наблюдаемые закономерности хорошо иллюстрируются результатами факторного анализа по методу главных компонент. В выборке наибольшую значимость имеют два фактора (рис. 10). Элементы разбились на три основные группы: Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy — элементы, обогащающие центр нодулы монацита; Ce и La — преобладающие в краевых частях; Th, Ca, Sr — участвующие в замещении лантаноидов в монаците. Празеодим не входит ни в одну из групп, хотя и тяготеет к лантаноидам, концентрирующимся в центре. Фосфор и кремний имеют диаметрально противоположную корреляцию с фактором 2, располагаясь в разных частях графика.

Термодинамическое моделирование. Были проведены термодинамические расчеты при помощи программного пакета 7.1 HSC [HSC Chemistry 5.0, 2002], которые показывают, что $CePO_4$, $LaPO_4$ и $NdPO_4$ устойчивы (при температуре от 50 до 200 °C) только при содержаниях Ce $[10^{-5}]$ моль, La и Nd $[10^{-4}]$ моль. При температуре 400 °C устойчивы все фосфаты РЗЭ при содержаниях Ce, La, Nd $[10^{-5}]$ моль. Согласно расчетам, при достижении достаточной концентрации в первую очередь должен начать кристаллизоваться

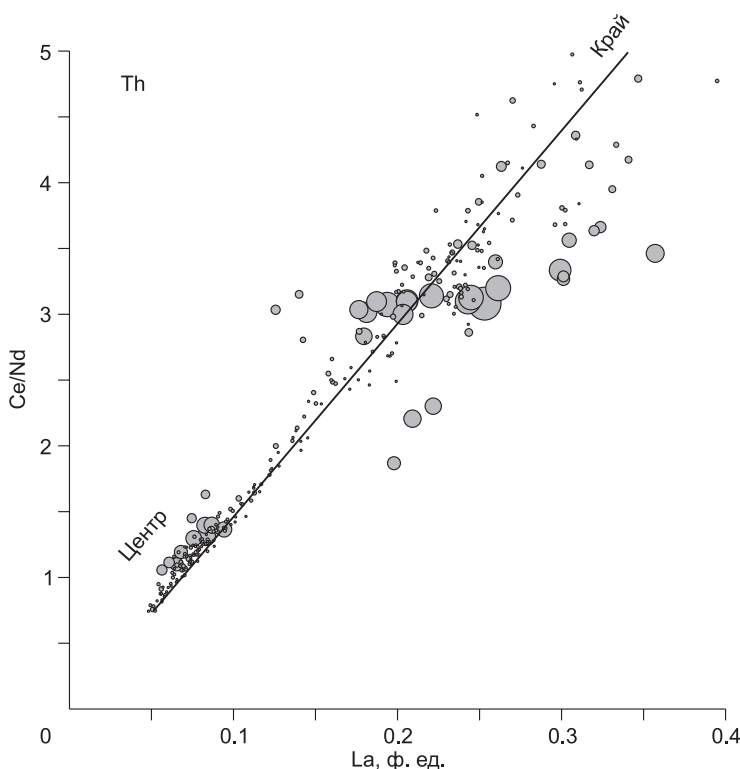


Рис. 7. Зависимость содержания главных редкоземельных элементов (La — Ce/Nd) в монаците и распределение содержаний тория по всей совокупности данных.

Размер круга/точки указывает на содержание Th; общая выборка 212 анализов + 37 анализов для определения возраста.

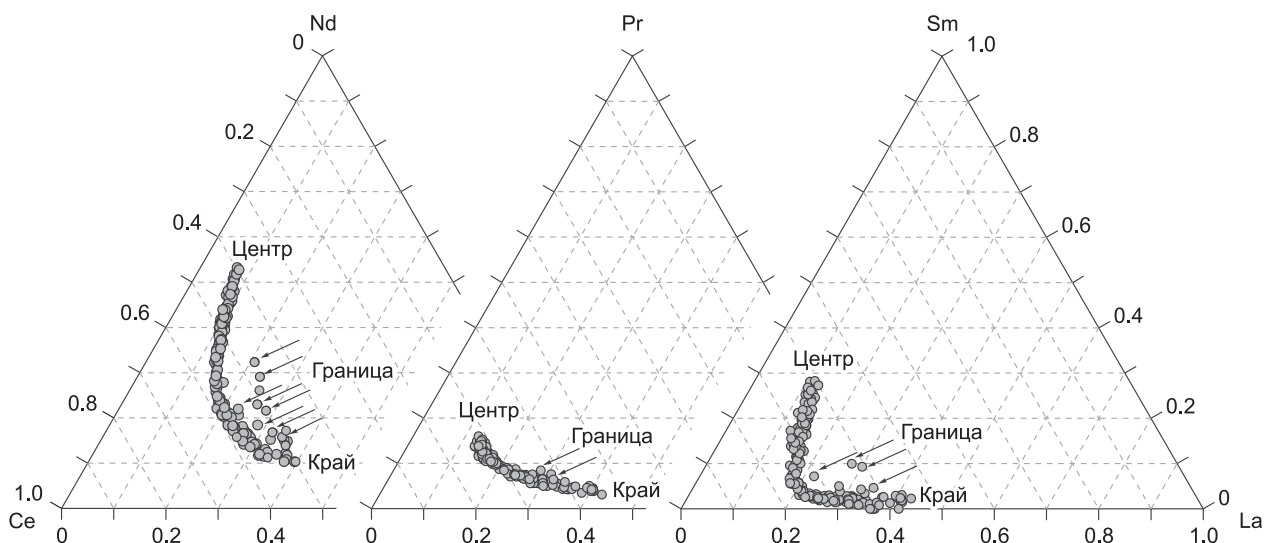


Рис. 8. Изменение соотношения (ф. ед.) главных редкоземельных элементов в монаците от центра зерна к краю и на границе зерна.

Диаграмма построена по 249 анализам.

ся фосфат Се. Если рассматривать образование монацита напрямую, без предварительных фаз, то концентрации лантаноидов во флюиде или исходной породе должны быть очень высокие, что наблюдается в местах нахождения нодулярного монацита достаточно редко. На протяжении всей истории изучения нодулярного монацита разные авторы высказывали мнение, что монацит формируется через преобразование предшествующего минерала — рабдофана или другого водного фосфата редкоземельных элементов [Некрасова, 1972, 1990; Некрасов, Некрасова, 1995; Lev et al., 1998, 1999]. Проведенные нами расчеты показывают, что соединения $\text{LnPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ устойчивы уже при содержаниях лантаноидов [10^{-9}] моль, а фосфора [10^{-6}] моль в растворе, что достижимо не только в гидротермальных [Lewis et al., 1997] и кислых дренажных растворах [Муагкава et al., 2016], но и в поверхностных водах, богатых растворенным или коллоидным органическим веществом [Johannesson et al., 2004].

Eh-pH диаграммы показывают значительную зависимость устойчивости $\text{NdPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{LaPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ от pH среды и температуры. При 25 °C граница устойчивости фаз $\text{NdPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{LaPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ чуть ниже 6 pH, а при 100 °C смещается к 4 pH (рис. 11). Стабильным соединением церия в данной системе и при данных концентрациях является CeO_2 . Для выявления поля устойчивости $\text{CePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ пришлось применить известный прием, которым уже авторы пользовались [Добрецов и др., 2015] и исключить из расчета некоторые более стабильные ионы (см. табл. 2). $\text{CePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при температуре 25 °C стабилен при большом диапазоне Eh-pH, чем при 100 °C. Полученные диаграммы показывают, что изменение соотношения Се, La, Nd в образующемся водном фосфате редкоземельных элементов может происходить за счет увеличения температуры, изменения Eh и pH или изменения всех трех параметров.

Возраст. Монацит, благодаря содержанию U и Th в качестве изоморфной примеси, широко используется 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]. Хорошо применим этот метод для магматических монацитов, в которых достаточно высокое содержание Th [Catlos, 2013]. После установления возможности вхождения Pb в монацит в качестве изоморфной примеси при замещении $2\text{REE}^{3+} = \text{Th}^{4+} + \text{Pb}^{2+}$ и синтеза Pb-аналога чералита (брабантита) [Montel et al., 1996, 2002] датирование стало принято основывать не только на определении валового содержания свинца, сколько на определении количества радиогенного изотопа. Но в литературе по-прежнему приводится большое количество датировок, основанных на соотношении содержания Th или U и валового Pb, при условии контроля содержания нерадиогенного Pb методом, предложенным в работе [Sudzuki, Kato, 2008].

Авторы провели исследования для оценки возраста нодулярного монацита по содержанию валового Pb и Th в локальных участках (диаметром не более 3—5 мкм). Полученные результаты, в которых содержание PbO выше предела обнаружения, приведены в табл. 4. Анализ содержания PbO, ThO₂ и UO₂

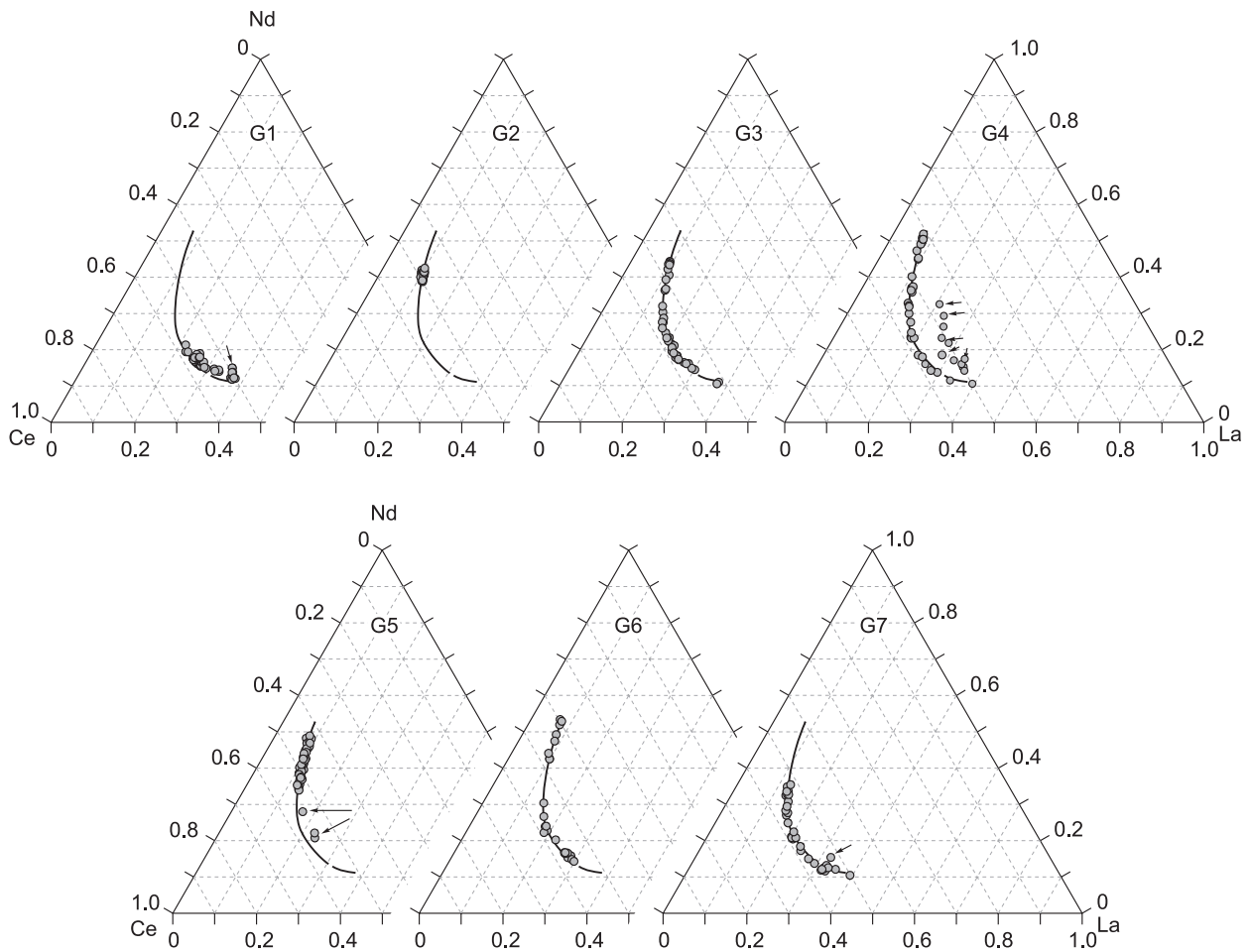


Рис. 9. Изменение соотношения (ф. ед.) главных редкоземельных элементов в зернах (G1—G7) нодулярного монацита.

Стрелками показаны составы, находящиеся на границе зерна, сплошная линия — тренд составов по всей совокупности данных (249 анализов) (см. рис. 8).

проводился только в обогащенных Th участках зерен G4, G5 и G6 (см. рис. 4). Содержание UO_2 почти везде ниже предела обнаружения. Содержание Y_2O_3 оказалось ниже предела обнаружения во всех анализируемых точках. В зернах G4 и G5 ториевое кольцо очень узкое, и разброс значений оказался достаточно большим. Рассчитанный коэффициент парной корреляции между содержаниями PbO и Th_2O свидетельствует о его высокой значимости. При 27 замерах коэффициент корреляции равен 0.785, что

намного превышает критические значения корреляции Пирсона, как при уровне значимости $p = 0.01$ ($R = 0.505$) и даже при $p = 0.001$ ($R = 0.618$). Эти данные позволяют утверждать, что свинец в обогащенном торием слое зерна куларита является радиогенным и соотношения свинца и тория могут быть использованы для определения Th-Pb возраста. Полученные данные свидетельствуют о том, что

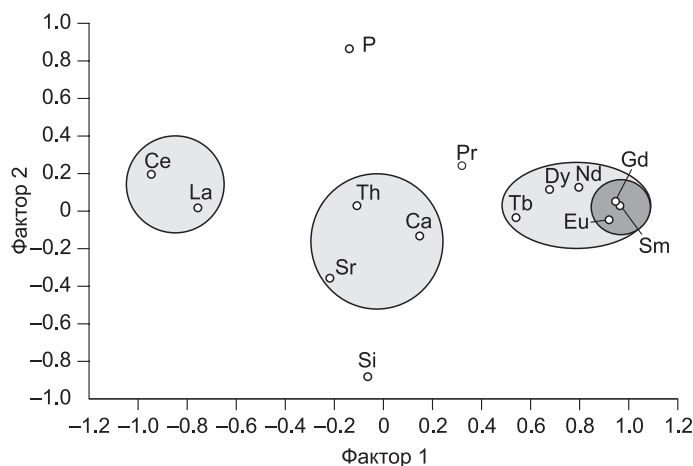


Рис. 10. Результаты факторного анализа методом главных компонент.

Расчет проведен для выборки в 212 анализов, пересчитанных в формульные единицы.

Рис. 11. Eh-pH диаграммы для системы P—Ce—La—Nd—H₂O при содержании P — [10⁻⁶], Ce — [10⁻⁹], La — [10⁻⁹], Nd — [10⁻⁹] моль при температурах 25 и 100 °С.

ториевое кольцо зерна G4 могло сформироваться в 178 ± 26 , G5 — 155 ± 36 и G9 — 217 ± 31 млн лет. Как было показано при датировании нодулярного монацита из черных сланцев сухоложской серии (Витим-Патомское нагорье, Восточная Сибирь), ториевая кайма может быть на 35—80 млн лет старше центральной части нодули [Meffre et al., 2008]. Кроме того, было показано, что зоны в нодулях монацита могут сильно отличаться по возрасту с разницей, достигающей 700 млн лет [Rasmussen et al., 2007]. Такие различия в возрасте зон в нодулярном монаците интерпретируются как различные этапы метаморфизма. Присутствие ториевой каймы трактуют как результат частичного растворения и повторного дорастания (reprecipitation) минерала [Harlov, Hetherington, 2010] или роста минерала из флюида, обогащенного торием [Rasmussen et al., 2007; Rasmussen, Muhling, 2009]. Согласно этим данным, можно предполагать, что зерна монацита Кулар-Нерского террейна претерпевали изменения, связанные с метаморфическими процессами или иными событиями (внутриплитный магматизм), которые проходили в триас-меловой (217—155 млн лет) интервал времени.

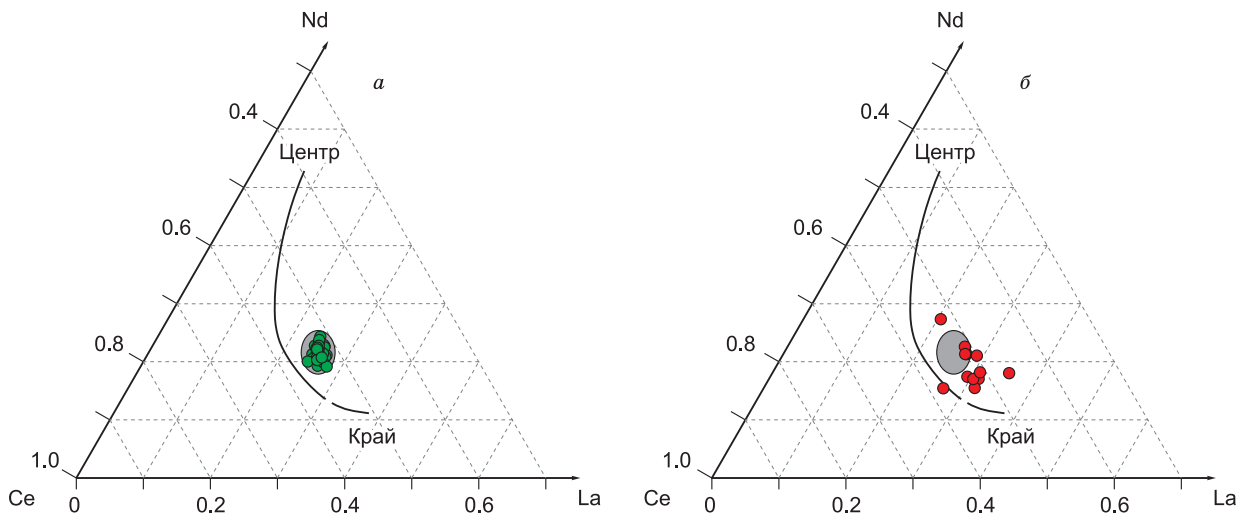
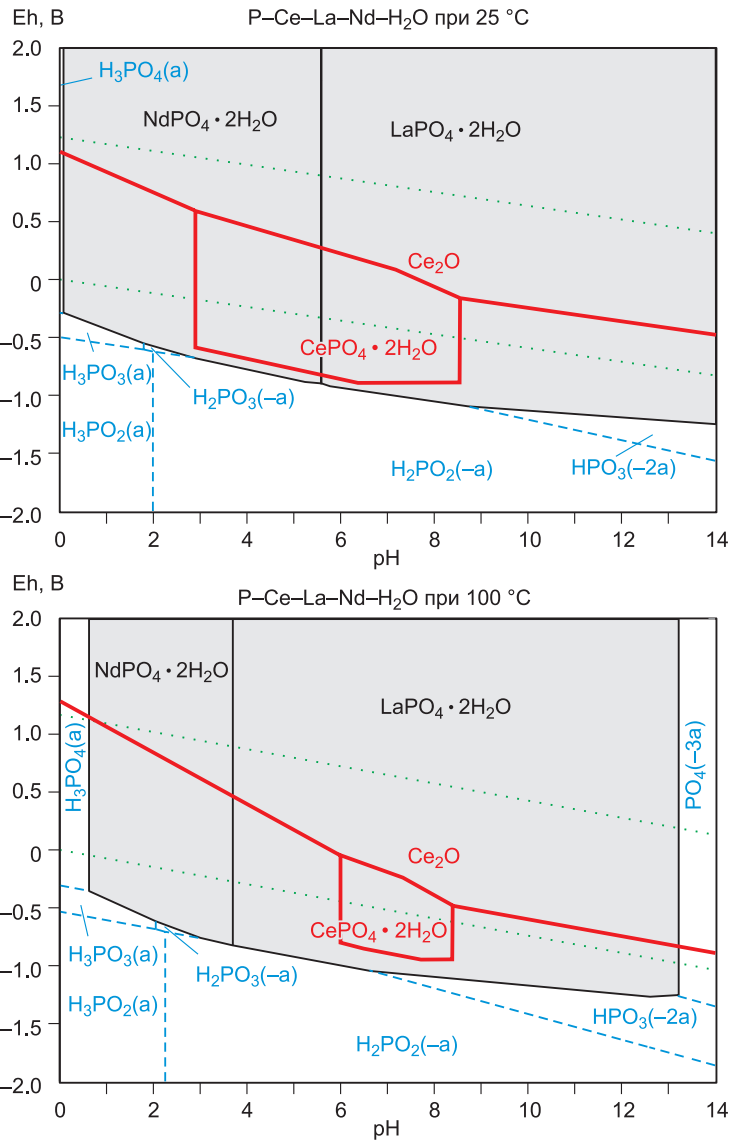


Рис. 12. Сопоставление составов (ф. ед.) Ce-La-Nd нодулярного монацита Кулар-Нерского террейна (линия) и метаморфических монацитов (серое поле):

a — температурного интервала 400—800 °С [Pyle, 2001]; *б* — 250—610 °С [Janots et al., 2008].

Таблица 4. Результаты определения PbO, ThO₂, UO₂ (мас. %) и оценка возраста зоны, обогащенной торием, в нодулярном монаците

№ зерна	№ точки	PbO	ThO ₂	UO ₂	Возраст, млн лет
G4	1-1	0.049	7.90	—	147 ± 38
G4	1-2	0.050	7.16	—	166 ± 40
G4	2-1	0.028	3.64	—	183 ± 55
G4	2-2	0.057	6.21	—	217 ± 43
G4	2-3	0.060	7.97	—	179 ± 36
G4 среднее ± ст. отклонение					178 ± 26
G5	1-4	0.034	5.94	—	136 ± 41
G5	1-5	0.024	4.66	—	122 ± 37
G5	1-6	0.059	6.78	—	206 ± 45
G5	1-7	0.051	6.95	—	174 ± 40
G5	2-1	0.037	7.75	—	113 ± 34
G5	3-1	0.045	6.03	—	177 ± 46
G5 среднее ± ст. отклонение					155 ± 36
G6	1-1	0.105	11.2	—	221 ± 18
G6	1-2	0.095	9.13	—	246 ± 20
G6	1-3	0.055	7.17	—	182 ± 40
G6	2-1	0.083	9.43	—	209 ± 23
G6	2-2	0.094	9.68	—	230 ± 18
G6	3-1	0.090	10.3	0.069	202 ± 16
G6	3-2	0.037	3.26	—	269 ± 81
G6	4-1	0.086	9.29	0.139	209 ± 23
G6	4-2	0.063	7.37	0.054	198 ± 18
G6	4-3	0.105	11.7	—	213 ± 17
G6	4-4	0.072	8.26	—	207 ± 31
G6	4-5	0.063	5.15	—	290 ± 55
G6	5-2	0.101	9.95	—	240 ± 19
G6	5-3	0.069	9.26	—	177 ± 30
G6	5-4	0.085	10.1	0.06	196 ± 22
G6	5-5	0.069	8.75	—	187 ± 32
G6 среднее ± ст. отклонение					217 ± 31

Примечание. Прочерк — ниже предела обнаружения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В литературе обсуждались различные механизмы формирования темного монацита: эпигенетическое преобразование обломочных монацитов, образование на стадии диагенеза или метаморфизма осадочных отложений [Overstreet, 1967; Matzko, Overstreet, 1977; Cooper et al., 1983; Rosenblum, Mosier, 1983; Read et al., 1987; Burnotte et al., 1989; Milodowski, Zalasiewicz, 1991; Spear, Pyle, 2002]. Когда зональный/нодулярный монацит формируется в тонкозернистых породах (алевролитах и т.д.), его аутигенность сложно поставить под сомнение, поскольку достаточно крупные нодулы, заполнены включениями минералов вмещающей породы [Read et al., 1987; Evans, Zalasiewicz, 1996; Alipour-Asll et al., 2012; и др.]. Кроме того, значительные размеры нодулей монацита не могут быть детритовыми в осадочной тонкоотсортированной по гранулометрии породе. Но аутигенность нодулярного зонального монацита можно оспаривать, если его зерна содержатся в песчаных отложениях.

В отложениях одновременно устанавливаются как обломочные (детритовые), так и зональные/нодулярные монациты [Milodowski, Zalasiewicz, 1991; Rasmussen, Muhling, 2009; Ćorjaková et al., 2011; Muhling et al., 2012; и др.], вопреки некогда высказанному мнению о неустойчивости минерала на первых стадиях метаморфизма [Overstreet, 1967]. В литературе нодулярный монацит называют аутигенным диагенетическим или аутигенным метаморфическим, в зависимости от точки зрения автора. При этом метаморфическим также называется монацит, установленный в породах амфиболитовой фации метаморфизма [Pyle et al., 2001]. Монациты в породах различной степени метаморфизма, судя по анализу литературных данных, заметно отличаются по составу. Так, монациты, установленные в породах различных регионов, метаморфизованных в температурном интервале от 400 до 800 °С, имеют близкий

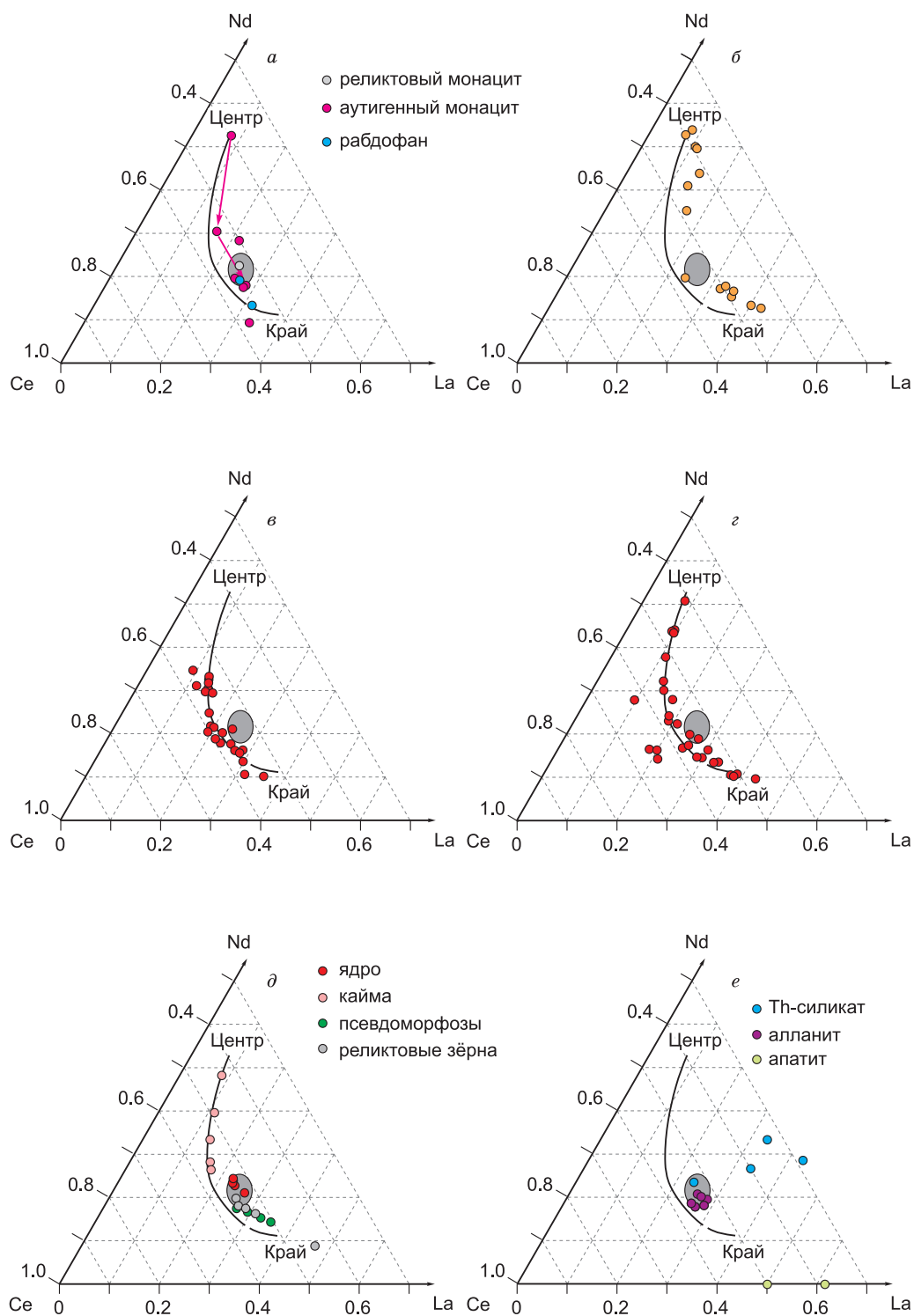


Рис. 13. Сопоставление составов (ф. ед.) Ce-La-Nd нодулярного монацита Куларского края и монацитов из отложений других регионов:

a — граувакки, Чехия [Šorjaková et al., 2011]; *б* — углеродистые сланцы турбидитовых отложений Северного Уэльса (Англия) [Read et al., 1987]; *в* — черносланцевые триас-юрские отложения Ирана [Alipour-Asl et al., 2012]; *г* — докембрийские слабометаморфизованные осадочные отложения Восточной Австралии [Muhling et al., 2012]; *д* — песчаники и конгломераты месторождений Витватерсранд с монацитом различных генераций (центральной части и каймы зональных монацитов, реликтовые магматические монациты и псевдоморфозы) [Rasmussen et al., 2009]; *е* — песчаники и конгломераты месторождений Витватерсранд: ториевый силикат, алланит, апатит в кайме замещения монацита [Rasmussen et al., 2009]. Серое поле соответствует составам метаморфических монацитов, формирование которых происходило в температурном интервале 400—800 °C [Pyle, 2001].

состав и высокие содержания Th. В таких монацитах часто проявлено блочное распределение микрокомпонентов [Pyle et al., 2001]. На трехкомпонентной диаграмме Ce—La—Nd эти монациты занимают малую область (рис. 12, *a*) и по соотношению Ce, La, Nd незначительно отличаются от магматических, описываемых как детритовые (рис. 12, 13). Составы монацитов из пород, метаморфизованных при 250—610 °C [Janots et al., 2008], имеют чуть более широкий разброс на диаграмме Ce—La—Nd, но незначительно уходят за пределы области монацитов из пород, метаморфизованных при 400—800 °C [Pyle et al., 2001] (рис. 14, *b*). Таким образом, от зеленосланцевой до амфиболитовой фаций метаморфизма снижается разброс содержаний Ce, La и Nd внутри зерен монацита.

Выявленная зависимость распределения PЗЭ в зернах нодулярного монацита с разной степенью точности воспроизводится в подобных монацитах других регионов мира (см. рис. 13). Данные о составе монацитов из граувакковых песчаников Чехии близки, но смещены в область составов, характерных для границ зон в кулар-нерских монацитах [Šorjaková et al., 2011] (см. рис. 13, *a*). Достаточно далеко от нашего тренда отстоят составы монацитов органосодержащих турбидитов Северного Уэльса (Англия) [Read et al., 1987] (см. рис. 13, *b*). Эти различия в составе пока трудно интерпретировать, но нельзя исключать, что они объясняются различием аналитических процедур. Составы монацита из триас-юрских черных сланцев Ирана [Alipour-Asll et al., 2012] (см. рис. 13, *в*) хорошо ложатся на линию тренда кулар-нерских монацитов, но менее обогащены Nd. Еще большее совпадение наблюдается с составом монацитов из докембрийских слабометаморфизованных осадочных отложений Восточной Австралии [Muhling et al., 2012]. Только одно значение для обр. TDH26-16 выбивается из общей закономерности (на диаграмме точка смещена к вершине Ce, а величина Ce/Ce* составляет 1.75—2.00). Хорошо совпадают с результатами анализа центров нодулей кулар-нерских монацитов аутигенные монациты, обрастающие детритовые ядра монацита из органосодержащих отложений формации Витватерсранд [Rasmussen et al., 2009] (см. рис. 13, *г*). В то же время реликтовые, детритовые монациты, а также монациты, образующие псевдоморфозы и алланит, близки по распределению Ce, La, Nd составу монацитов пород амфиболитовой фации [Pyle et al., 2001] и тренду краевых частей кулар-нерских нодулей (рис. 15, *д*).

Очевидно, что механизм формирования зонального/нодулярного монацита единый, вне зависимости от региона. Существуют данные, что нодулярный монацит может образовываться на стадии диагенеза [Evans, Zalasiewicz, 1996] или низкотемпературного метаморфизма при температурах 200—300 °C [Šorjaková et al., 2011]. Моделирование, проведенное для температур 400 °C и выше, предполагает, что монацит может формироваться в любом интервале температур и давлений [Spear, Pyle, 2010]. В последнее время доминирует точка зрения, описывающая нодулярный монацит как аутигенный, сформированный в низкотемпературных условиях при начальном метаморфизме осадочных толщ [Šorjaková et al., 2011; Halpin et al., 2014]. Но тем не менее температуры образования зонального/нодулярного монацита остаются спорными и в некоторых случаях оцениваются в ~200—300 °C [Šorjaková et al., 2011].

Сохраняется представление, что зональность нодулярного монацита может быть результатом преобразования детритового монацита при его растворении и переотложении на месте или при выносе части PЗЭ из зерен [Колонин, Широносова, 2008, 2012]. Выводы авторов основаны на том, что нужны высокие содержания (порядка $[10^{-3}—10^{-4}]$ моль) редкоземельных элементов и фосфора в растворе для образования монацита [Kim, Osseo-Asare, 2012]. Это подтверждается также и нашими расчетами. В средах с низким содержанием PЗЭ и фосфора необходим или концентрирующий агент для формирования монацита, или наличие затравки в виде детритового монацита. Реликты детритового монацита иного состава часто наблюдаются в зональном/нодулярном монаците [Milodowski, Zalasiewicz, 1991; Šorjaková et al., 2011]. Зависимость устойчивости твердых фаз разных PЗЭ от pH-Eh параметров также хорошо известна [Brookins, 1983; Johannesson, Tang, 2004; Колонин, Широносова 2008, 2012].

Еще в первых работах, в которых обсуждается формирование нодулярного монацита в органосодержащих турбидитах Северной Англии, было показано, что монацитовые нодули концентрируются в основном в илстой части турбидитовой пачки, т. е. в поверхностном слое осадка [Evans, Zalasiewicz, 1996]. Это объясняется диффузией PЗЭ из нижних песчаных проницаемых слоев и их осаждением в слабопроницаемых илстых отложениях. Зональность в распределении элементов в монацитовых нодулях связывается с изменением состава преобладающих PЗЭ во флюиде в процессе диагенеза. Считается, что поступление PЗЭ в осадок происходит совместно с глинистыми минералами, оксидами и гидроксидами Fe, а также органическим веществом в сорбированном состоянии [Rosenblum, Mosier, 1983; Burnotte et al., 1989; Milodowski, Zalasiewicz, 1991; Lev et al., 1998]. В последние годы показано активное комплексобразование лантаноидов с гуминовыми кислотами [Sonke, Salters, 2006]. Именно верхние илстые слои турбидитовых пачек представляют активный придонный слой, в максимальной степени накапливающий органическое вещество из водной толщи. Установлено, что при взаимодействии растворов, содержащих PЗЭ, с органическим веществом происходит дифференциация лантаноидов по ионному радиусу [Sonke, Salters, 2006]. Необходимые изменения температуры и Eh-pH параметров среды описаны для диагенетического преобразования осадков [Lev et al., 1998, 1999].

Построенные нами Eh-pH зависимости отложения соединений $\text{LnPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ могут объяснить различия в соотношениях Ce, La, Nd в различных зернах и зонах нодулей как результат изменения pH в период формирования нодулей. Возможно, развивая данное направление, удастся реставрировать физико-химические параметры среды по соотношению РЗЭ в нодулярном монаците. На основании термодинамического моделирования авторами предполагается, что сначала формируется водный фосфат $\text{LnPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Зональность в распределении лантаноидов закладывается на стадии его формирования, и исходный состав в центре обеспечивается Eh-pH условиями среды, а изменение — постепенным повышением температуры.

Сравнительно низкие значения pH на начальной стадии образования фосфата РЗЭ косвенно подтверждаются низким содержанием Ca в породах с нодулярным монацитом и почти полным отсутствием карбонатов Ca, что отмечено в работах [Spear, Pyle, 2010; Šorjaková et al., 2011] и также установлено нашими исследованиями. В подавляющем большинстве случаев отложения, вмещающие и концентрирующие нодулярный монацит, представлены углеродистыми (черными) сланцами, алевросланцами и алевропесчаниками. Но в некоторых случаях не наблюдается корреляции содержаний C_{org} и редкоземельных элементов [Šorjaková et al., 2011]. Отсутствие C_{org} в метаосадках еще не исключает его присутствия при осадконакоплении. Сохранность органического вещества будет определяться его исходным составом и активностью организмов-деструкторов.

Различия в возрасте зон в одном зерне нодулярного монацита почти 800 млн лет, трактуемые как дорастание в различных стадиях метаморфизма [Rasmussen et al., 2007], противоречат приведенным нами рассуждениям о формировании минерала на стадии диагенеза, но не исключают общего механизма образования минерала как при диагенезе, так и при начальных стадиях метаморфизма. На современном этапе исследований также нельзя исключать перераспределения элементов внутри нодули монацита в процессах метаморфизма и гипергенного окисления отложений.

Источником повышенных содержаний РЗЭ в черных сланцах Северного Верхоянья и Кулар-Нерского террейна могли служить породы и редкометалльные руды Томторского щелочного массива. Ранее было показано, что органическое вещество и микроорганизмы могли играть значительную роль в формировании богатых руд Томторского массива [Лазарева и др., 2015]. В пользу такого предположения свидетельствуют следующие данные:

а) в пермское время на севере Сибирской платформы существовала речная система (Палео-Хатанга) субширотного простирания [Ershova et al., 2016], в зоне питания которой располагался Томторский массив (см. рис. 1). Обогащенные РЗЭ углеродсодержащие отложения дельты и конуса выноса Палео-Хатанги были преобразованы впоследствии в породы Кулар-Нерского террейна;

б) перекрывающие богатые руды Томторского месторождения угленосные отложения, датированные пермским возрастом, обогащены РЗЭ и содержат обломки пород массива;

в) мощная (до сотен метров) кора выветривания по щелочным породам и карбонатитам Томторского массива, обогащенным РЗЭ, как считается, сформировалась в допермский или в раннепермский период. Признаки размыва и переотложения томторской коры выветривания фиксируются многими исследователями;

г) в богатых томторских рудах распространены галлуазит-монацитовые агрегаты, представляющие собой трубки галлуазита, покрытые кристаллами монацита размером не более 50 нм. Очевидно, что монацит такой размерности в воде и водном потоке будет вести себя как коллоид. При эрозии руд нанокристаллы монацита, прикрепленные к глинистым минералам, могли переноситься на значительные расстояния.

Таким образом, породы Кулар-Нерского террейна, сформированные на континентальной окраине и представляющие призму прибрежно-морских и дельтовых осадков Палео-Хатанги, были обогащены редкоземельными элементами, источником которых вполне мог быть Томторский массив, располагающийся в современных координатах более чем в 600 км к западу (см. рис. 1). Транспортировка РЗЭ в виде наноразмерных частиц монацита (коллоидного раствора) позволяет переносить вещество на большие расстояния. Перенос РЗЭ (относящихся к группе гидролизатов) в растворенной форме на значительные расстояния проблематичен, как и транспортировка в виде крупнообломочной фракции. Присутствие наноразмерных монацитов может также обеспечить не только повышенные концентрации РЗЭ, но и затравки для дальнейшего роста фосфата редких земель в процессах диагенеза и/или метаморфизма. При минералогических исследованиях обнаружить зародыши размером в 50 нм внутри нодули монацита в настоящее время не представляется возможным. Полученные нами предварительные датировки не противоречат выводам о том, что источником РЗЭ и фосфора были породы и руды Томторского массива.

ВЫВОДЫ

Основываясь на данных о локальном распределении РЗЭ в куларите (нодулярном монаците) из отложений Куларского хребта (Якутия), полученных с применением метода высокоразрешающей ска-

нирующей электронной микроскопии, установлены зональность в распределении РЗЭ и линейная зависимость содержаний основных лантаноидов в нодулярном монаците, которая описывается формулами: $Ce_{ф.ед.}/Nd_{ф.ед.} = 14.39La_{ф.ед.} + 0.0919$ (форм. ед.) и $Ce/Nd = 0.2318La + 0.1135$ (мас. %). На трехкомпонентной диаграмме Ce—La—Nd составы монацита образуют четкую линию тренда, описывающую изменение их соотношения от центра нодули к краю. Показано, что соотношение Ce—La—Nd в центральных частях различных нодулей отличается. От единой линии тренда отделяются только составы самых краевых (граничных) частей зерен. Предполагается, что преобразование минерала в зоне окисления может приводить к частичному изменению соотношения Ce, La, Nd в краевых частях.

2. Исследованные нодули разбиваются на два типа — содержащие одну или две зоны. В каждой зоне от центра (начала) к краю содержание средних и тяжелых РЗЭ снижается. В нодулях с двумя зонами граница между ними маркируется повышенным содержанием Th (до 10.3 мас. %). Увеличение содержания Th^{4+} в изученном монаците компенсируется согласно формуле $2REE^{3+} = Th^{4+} + (Sr > Ca)^{2+}$. В зонах, обогащенных торием, из трех зерен нодулярного монацита сделаны первые оценки возраста минерала. Для оценки возраста содержание U и Pb определяли на волновом спектрометре по линиям UM_{β} и PbM_{α} . Полученные данные свидетельствуют, что ториевое кольцо в зернах сформировалось в периоды — 217 ± 31 , 178 ± 26 и 155 ± 36 млн лет.

3. Проведенное термодинамическое моделирование показывает, что зональное распределение лантаноидов в нодулях монацита можно описать через предшествующее соединение — водный фосфат $LnPO_4 \cdot 2H_2O$. Исходное соотношение лантаноидов в центре нодули обеспечивается Eh-pH условиями среды, а дальнейшее изменение соотношения происходит за счет постепенного увеличения температуры.

3. На основании анализа геологической обстановки сделано предположение, что источником РЗЭ элементов, обогативших углеродсодержащие отложения пермского возраста Кулар-Нерского террейна, могли быть породы и руды Томторского массива.

Работа выполнена в рамках госзадания (№ VIII.72.2.3(0330-2016-0011, 0381-2016-0001)) и при поддержке грантов РФФИ № 14-05-00668 и 15-05-06950, интеграционных проектов СО РАН №40 и 94. Геохимические работы выполнены в ЦКП многоэлементных изотопных исследований ИГМ СО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

Добрецов Н.Л., Лазарева Е.В., Жмодик С.М., Брянская А.В., Морозова В.В., Тикунова Н.В., Пельтек С.Е., Карпов Г.А., Таран О.В., Огородникова О.Л., Кириченко И.С., Розанов А.С., Бабкин И.В., Шуваева О.В., Чебыкин Е.П. Гидрогеохимические и микробиологические особенности «нефтяной площадки» кальдеры Узон (Камчатка) // Геология и геофизика, 2015, т. 56 (1—2), с. 56—88.

Земель В.К. Анализ монацитов из золотоносных россыпей Алдана и Ю. Енисея // Журнал прикладной химии, 1936, т. IX, №11, с. 1969—1971.

Клец А.Г. Верхний палеозой окраинных морей Ангариды. Новосибирск, Академ. изд-во «Гео», 2005, 239 с.

Колонин Г.Р., Широнова Г.П. Термодинамическая модель выщелачивания РЗЭ из монацита гидротермальными флюидами // ДАН, 2008, т. 423, № 3, с. 375—378.

Колонин Г.Р., Широнова Г.П. Влияние кислотности—щелочности растворов на распределение РЗЭ в процессах рудообразования (термодинамическое моделирование) // ДАН, 2012, т. 443, № 5, с. 613—616.

Колонин Г.Р., Широнова Г.П., Швецова И.В. О зональном распределении РЗЭ в темных монацитах (куларитах) Тиманского кряжа // ДАН, 2010, т. 432, № 4, с. 524—527.

Кременецкий А.А. Новый геолого-промышленный тип редкоземельных россыпей // Разведка и охрана недр, 1993, № 3, с. 15—19.

Лазарева Е.В., Жмодик С.М., Добрецов Н.Л., Толстов А.В., Щербов Б.Л., Карманов Н.С., Герасимов Е.Ю., Брянская А.В. Главные рудообразующие минералы аномально богатых руд месторождения Томтор (Арктическая Сибирь) // Геология и геофизика, 2015, т. 56 (6), с. 1080—1115.

Методические рекомендации по применению запасов месторождений и прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых. Ниобиевые, танталовые руды и редкоземельные элементы. М., ФГУ ГКЗ, 2007, 42 с.

Некрасов И.Я., Некрасова Р.А. Куларит — аутигенная разновидность монацита // Докл. АН СССР, 1983, т. 268, № 3, с. 688—693.

Некрасов И.Я., Некрасова Р.А. Генетические особенности куларита // ДАН, 1995, т. 344, № 1, с. 87—90.

Некрасова Р.А. Новые данные о минерале из группы монацита-черчит-куттонита // Докл. АН СССР, 1972, т. 204, № 4, с. 941—943.

- Некрасова Р.А.** Новые данные о составе фосфатной матрицы куларита // Докл. АН СССР, 1990, т. 312, № 2, с. 464—467.
- Осовецкий Б.М., Меньшикова И.А.** Куларит Вятско-Камской впадины // Вестник Пермского университета. Геология, 2011, № 4, с. 8—19.
- Россыпные месторождения** России и других стран СНГ: минерагения, промышленные типы, стратегия развития минерально-сырьевой базы / Н.Г. Патык-Кара, Б.И. Беневольский, Л.З. Быховский, Л.В. Зубков. М., Научный мир, 1997, 479 с.
- Сергеенко А.И.** Минералого-геохимическая характеристика кайнозойских кор выветривания Яно-Омолойского междуречья и их золотоносность // Древние коры выветривания Якутии. Якутск, 1975, с. 128—153.
- Столяров А.С., Ивлева Е.И.** Верхнеолигоценые отложения Предкавказья, Волго-Дона и Мангышлака (центральная часть Восточного Паратетиса). Сообщение 3. Металлоносность и условия формирования залежей костного детрита рыб и сульфидов железа // Литология и полезные ископаемые, 2004, № 5, с. 504—522.
- Тян О.А., Самусиков В.П., Сергеенко А.И.** Россыпные проявления минералов редкоземельных элементов Северного Верхоянья // Россыпи, источники, их генезис и перспективы. Якутск, Изд-во ЯНЦ СО РАН, 2000, с. 128—134.
- Хаин В.Е.** Тектоника континентов и океанов. М., Научный мир, 2001, 606 с.
- Юшкин Н.П., Котов А.А.** Черный монацит («куларит») Тимана // Минералогия рудоносных территорий европейского северо-востока СССР. Сыктывкар, 1987, с. 58—68.
- Alipour-Asl M., Mirnejad H., Milodowski A.E.** Occurrence and paragenesis of diagenetic monazite in the upper Triassic black shales of the Marvast region, South Yazd, Iran // Miner. Petrol. 2012, v. 104, № 3—4, p. 197—210.
- Brookins D.G.** Eh-pH diagrams for the rare earth elements at 25. DEG. C and one bar pressure // Geochem. J., 1983, v. 17, № 5, p. 223—229.
- Burnotte E., Pirard E., Michel G.** Genesis of gray monazites; evidence from the Paleozoic of Belgium // Econ. Geol., 1989, v. 84, № 5, p. 1417—1429.
- Cabella R., Lucchetti G., Marescotti P.** Authigenic monazite and xenotime from pelitic metacherts in pumpellyite-actinolite-facies conditions, Sestri-Voltaggio Zone, central Liguria, Italy // Canad. Miner., 2001, v. 39, № 3, p. 717—727.
- Castor S.B., Hedrick J.B.** Rare earth elements // Industrial Minerals volume, 7th ed., Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Littleton, Colorado, 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.** Lueshite, pyrochlore and monazite-(Ce) from apatite-dolomite carbonatite, Lesnaya Varaka complex, Kola Peninsula, Russia // Miner. Mag. 1998, v. 62, № 6, p. 769—782.
- Chakhmouradian A.R., Wall F.** Rare earth elements: minerals, mines, magnets (and more) // Elements, 2012, v. 8, № 5, p. 333—340.
- Chenery S., Cook J.M.** Determination of rare earth elements in single mineral grains by laser ablation microprobe-inductively coupled plasma mass spectrometry — preliminary study* // J. Anal. At. Spectr., 1993, v. 8, p. 299—303.
- Cooper D.C., Basham I.R., Smith T.K.** On the occurrence of an unusual form of monazite in panned stream sediments in Wales // Geol. J., 1983, v. 18, № 2, p. 121—127.
- Čopjaková R., Novák M., Franců E.** Formation of authigenic monazite-(Ce) to monazite-(Nd) from Upper Carboniferous graywackes of the Drahany Upland: Roles of the chemical composition of host rock and burial temperature // Lithos, 2011, v. 127, № 1, p. 373—385.
- de Toledo M.C.M., de Oliveira S.M.B., Fontan F., Ferrari V.C., de Parseval P.** Mineralogia, morfologia e cristalquímica da monazita de Catalão I (GO, Brasil) // Brazil. J. Geol., 2004, v. 34, № 1, p. 135—146.
- 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.
- Ershova V.B., Khudoley A.K., Prokopiev A.V., Tuchkova M.I., Fedorov P.V., Kazakova G.G., Shishlov S.B., O'Sullivan P.** Trans-Siberian Permian rivers: A key to understanding Arctic sedimentary provenance // Tectonophysics, 2016, v. 691, p. 220—233.
- Evans J., Zalasiewicz J.** U/Pb, Pb/Pb and Sm/Nd dating of authigenic monazite: implications for the diagenetic evolution of the Welsh Basin // Earth Planet. Sci. Lett., 1996, v. 144, № 3, p. 421—433.

Halpin J.A., Jensen T., McGoldrick P., Meffre S., Berry R.F., Everard J.L., Calverb C.R., Thompson J., Goemann K., Whittaker J.M. Authigenic monazite and detrital zircon dating from the Proterozoic Rocky Cape Group, Tasmania: Links to the Belt-Purcell Supergroup, North America // *Precambrian Res.*, 2014, v. 250, p. 50—67.

Harlov D.E., Hetherington C.J. Partial high-grade alteration of monazite using alkali-bearing fluids: Experiment and nature // *Amer. Miner.*, 2010, v. 95, № 7, p. 1105—1108.

Harris D.B., Toro J., Prokopiev A.V. Detrital zircon U-Pb geochronology of Mesozoic sandstones from the Lower Yana River, northern Russia // *Lithosphere*, 2013, v. 5, № 1, p. 98—108.

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.

HSC Chemistry 5.0, Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive thermochemical Database. ver.5.11, Outokumpu Research Oy, Pori, Finland. 2002.

Janots E., Engi M., Berger A., Allaz J., Schwarz J.O., Spandler C. Prograde metamorphic sequence of REE minerals in pelitic rocks of the Central Alps: implications for allanite–monazite–xenotime phase relations from 250 to 610 °C // *J. Metamorph. Geol.*, 2008, v. 26, № 5, p. 509—526.

Johannesson K.H., Tang J., Daniels J.M., Bounds W.J., Burdige D.J. Rare earth element concentrations and speciation in organic-rich blackwaters of the Great Dismal Swamp, Virginia, USA // *Chem. Geol.*, 2004, v. 209, № 3, p. 271—294.

Kim E., Osseo-Asare K. Aqueous stability of thorium and rare earth metals in monazite hydrometallurgy: Eh–pH diagrams for the systems Th–, Ce–, La–, Nd–(PO₄)–(SO₄)–H₂O at 25 °C // *Hydrometallurgy*, 2012, v. 113, p. 67—78.

Lev S.M., McLennan S.M., Meyers W.J., and Hanson G.N. A petrographic approach for evaluating trace-element mobility in a black shale // *J. Sedim. Res.*, 1998, v. 68, № 5, p. 970—980.

Lev S.M., McLennan S.M., Hanson G.N. Mineralogic controls on REE mobility during black-shale diagenesis // *J. Sedim. Res.*, 1999, v. 69, № 5, p. 1071—1082.

Lev S.M., McLennan S.M., Hanson G.N. Late diagenetic redistribution of uranium and disturbance of the U-Pb whole rock isotope system in a black shale // *J. Sedim. Res.*, 2000, v. 70, № 5, p. 1234—1245.

Lewis A.J., Palmer M.R., Sturchio N.C., Kemp A.J. The rare earth element geochemistry of acid-sulphate and acid-sulphate-chloride geothermal systems from Yellowstone National Park, Wyoming, USA // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1997, v. 61, № 4, p. 695—706.

Lottermoser B.G. Supergene, secondary monazite from the Mt Weld carbonatite laterite, Western Australia // *Neues Jahrbuch für Mineralogie-Monatshefte*, 1988, № 2, p. 67—70.

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

Matzko J.J., Overstreet W.C. Black monazite from Taiwan. United States, Department of the Interior // *Geol. Surv.*, 1976, <http://pubs.er.usgs.gov/publication/70042821>.

Matzko J.J., Overstreet W.C. Black monazite from Taiwan // *Proc. Geol. Soc. China*, 1977, v. 20, p. 16—35.

McKie D. Goyazite and florencite from two African carbonatites // *Miner. Mag.*, 1962, v. 33, № 259, p. 281—297.

Meffre S., Large R.R., Scott R., Woodhead J., Chang Z., Gilbert S.E., Danyushevsky L.V., MasLennikov V., Hergt J.M. Age and pyrite Pb-isotopic composition of the giant Sukhoi Log sediment-hosted gold deposit, Russia // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2008, v. 72, № 9, p. 2377—2391.

Metelkin D.V., Vernikovskiy V.A., Kazansky A.Yu., Bogolepova O.K., Gubanov A.P. Paleozoic history of the Kara microcontinent and its relation to Siberia and Baltica: Paleomagnetism, paleogeography and tectonics // *Tectonophysics*, 2005, v. 398, p. 225—243.

Milodowski A.E., Zalasiewicz J.A. Redistribution of rare earth elements during diagenesis of turbidite/hemipelagite mudrock sequences of Llandovery age from central Wales // *Geol. Soc. London, Spec. Publ.*, 1991, v. 57, № 1, p. 101—124.

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.

Montel J.M., Devidal J.L., Avignant D. X-ray diffraction study of brabantite–monazite solid solutions // *Chem. Geol.*, 2002, v. 191, № 1, p. 89—104.

Muhling J.R., Fletcher I.R., Rasmussen B. Dating fluid flow and Mississippi Valley type base-metal mineralization in the Paleoproterozoic Earraheedy Basin, Western Australia // *Precambrian Res.*, 2012, v. 212—213, p. 75—90.

Myagkaya I.N., Lazareva E.V., Gustaytis M.A., Zhmodik S.M. Gold and silver in a system of sulfide tailings. Part 1: Migration in water flow // *J. Geochem. Expl.*, 2016, v. 160, p. 16—30.

- Overstreet W.C.** The geologic occurrence of monazite. US Government Printing Office, 1967, v. 530, 327 p.
- Parrish R.R.** U-Pb dating of monazite and its application to geological problems // *Can. J. Earth Sci.*, 1990, v. 27, № 11, p. 1431—1450.
- Prokopyev A.V., Toro J., Miller E.L., Gehrels G.E.** The paleo-Lena River — 200 m.y. of transcontinental zircon transport in Siberia // *Geology*, 2008, v. 36, p. 699—702.
- Pyle J.M., Spear F.S., Rudnick R.L., and McDonough W.F.** Monazite–xenotime–garnet equilibrium in metapelites and a new monazite–garnet thermometer // *J. Petrol.*, 2001, v. 42, № 11, p. 2083—2107.
- Rasmussen B., Muhling J.R.** Reactions destroying detrital monazite in greenschist-facies sandstones from the Witwatersrand basin, South Africa // *Chem. Geol.*, 2009, v. 264, № 1, p. 311—327.
- Rasmussen B., Fletcher I.R., Muhling J.R.** In situ U–Pb dating and element mapping of three generations of monazite: unravelling cryptic tectonothermal events in low-grade terranes // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2007, v. 71, № 3, p. 670—690.
- Read D., Cooper D.C., McArthur J.M.** The composition and distribution of nodular monazite in the Lower Palaeozoic rocks of Great Britain // *Miner. Mag.*, 1987, v. 51, № 2, p. 271—280.
- Rosenblum S., Mosier E.L.** Mineralogy and occurrence of europium-rich dark monazite. U.S. Geological Survey Professional Paper 1181. Washington, 1983, 67 p.
- Sonke J.E., Salters V.J.M.** Lanthanide–humic substances complexation. I. Experimental evidence for a lanthanide contraction effect // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2006, v. 70, № 6, p. 1495—1506.
- Spear F.S., Pyle J.M.** Apatite, monazite, and xenotime in metamorphic rocks // *Rev. Miner. Geochem.*, 2002, v. 48, № 1, p. 293—335.
- Spear F.S., Pyle J.M.** Theoretical modeling of monazite growth in a low-Ca metapelite // *Chem. Geol.*, 2010, v. 273, № 1, p. 111—119.
- Suzuki K., Kato T.** CHIME dating of monazite, xenotime, zircon and polycrase, protocol, pitfalls and chemical criterion of possibly discordant age data // *Gondwana Res.*, 2008, v. 14, № 4, p. 569—586.
- Tang J., Johannesson K.H.** Speciation of rare earth elements in natural terrestrial waters: assessing the role of dissolved organic matter from the modeling approach // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2003, v. 67, № 13, p. 2321—2339.
- 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.
- Wang X.** Geochemistry of Late Triassic coals in the Changhe Mine, Sichuan Basin, southwestern China: evidence for authigenic lanthanide enrichment // *Int. J. Coal Geol.*, 2009, v. 80, № 3, p. 167—174.
- Williams M.L., Jercinovic M.J., Hetherington C.J.** Microprobe monazite geochronology: understanding geologic processes by integrating composition and chronology // *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 2007, v. 35, p. 137—175.

*Поступила в редакцию
31 марта 2017 г.*