

УДК 549

DOI: 10.35597/2313-545X-2022-8-2-6

**МИНЕРАЛЫ-КОНЦЕНТРАТОРЫ РЗЭ и Th В МЕТАПЕСЧАНИКАХ
УДОКАНСКОГО БАСЕЙНА (РОССИЯ)****Е.В. Белогуб¹, К.А. Новоселов¹, В.В. Шиловских², И.А. Блинов¹, Е.Е. Паленова¹**¹Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, Институт минералогии,
г. Миасс, Челябинская обл., 456317 Россия; belogub@mineralogy.ru²Санкт-Петербургский государственный университет, ресурсный центр «Геомодель»,
ул. Ульяновская 1, Петергоф, г. Санкт-Петербург, 198504 Россия

Статья поступила в редакцию 01.06.2022 г., принята к печати 07.06.2022 г.

**REE AND Th MINERALS IN THE METASANDSTONES
OF THE UDOKAN BASIN (RUSSIA)****E.V. Belogub¹, K.A. Novoselov¹, V.V. Shilovskikh², I.A. Blinov¹, E.E. Palenova¹**¹South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology UB RAS, Institute of Mineralogy, Miass,
Chelyabinsk Region, 456317 Russia; belogub@mineralogy.ru²St. Petersburg State University, Resource Center «Geomodel», ul. Ul'yanovskaya 1, Petergof,
St. Petersburg, 198504 Russia

Received 01.06.2022, accepted 07.06.2022

Аннотация. На основе данных ИСП-МС, оптической и электронной микроскопии и дифракции обратных электронов в статье рассматриваются распределение и минеральные формы РЗЭ и Th в метапесчаниках сакуканской свиты нижнего протерозоя, вмещающих оруденение Удоканского и Ункурского месторождений медистых песчаников. Установлено, что содержания РЗЭ и Th в прослоях, обогащенных оксидами железа и минералами естественного шлиха, повышены относительно фоновых метапесчаников. Основным минералом-концентратором РЗЭ является детритовый алланит, наряду с которым в обогащенных оксидами железа прослоях встречаются аутигенные формы алланита, монацита и недиагностированных карбонатов Ca и РЗЭ. Торий концентрируется в форме аутигенного силиката (торита или торогуммита), содержащего значительное количество примесей Fe, Ca, Al и Cu, а также микровключения сульфидов меди, свинца и барита. Предполагается диагенетическое формирование аутигенных минералов-концентраторов РЗЭ и Th в результате десорбции этих элементов из кремнисто-железистых гелеобразных осадков, формировавшихся в дельтах рек и волноприбойной зоне протерозойского моря.

Ключевые слова: Ункур, Удокан, редкоземельный элементы, торий, осадочные породы.

Abstract. Based on ICP-MS, optical and electron microscopy, and electron back-scatter diffraction data, the paper considers the distribution and the mode of occurrence of REEs and Th in metasandstones of the Lower Proterozoic Sakukan Formation, which host mineralization of the Udokan and Unkur copper sandstone deposits. The REE and Th contents increase in the layers enriched in iron oxides and minerals of natural heavy concentrate relatively to the background metasandstones. Detrital allanite is a major REE mineral, which occurs in layers enriched in iron oxides together with authigenic allanite, monazite, and unidentified Ca and REE carbonates. Thorium is concentrated in an authigenic silicate (thorite or thorogummite), which contains a significant amount of Fe, Ca, Al, and Cu and microinclusions of Cu and Pb sulfides and baryte. The diagenetic formation of authigenic REE and Th minerals is suggested as a result of desorption of these elements from siliceous-ferruginous gel-like sediments formed in river deltas and the wave-cut zone of the Proterozoic Sea.

Keywords: Udokan, Unkur, rare earth elements, thorium, sedimentary rocks.

Для цитирования: Белогуб Е.В., Новоселов К.А., Шиловских В.В., Блинов И.А., Паленова Е.Е. Минералы-концентраты РЗЭ и Th в метапесчаниках Удоканского бассейна (Россия). Минералогия, 8(2), 64–82. DOI: 10.35597/2313-545X-2021-8-2-6

For citation: Belogub E.V., Novoselov K.A., Shilovskikh V.V., Blinov I.A., Palenova E.E. REE and Th minerals in the metasandstones of the Udokan basin (Russia). Mineralogy, 8(2), 64–82. DOI: 10.35597/2313-545X-2021-8-2-6.

Введение

Удоканский осадочный бассейн является уникальной геологической структурой, с которой связано множество месторождений медистых песчаников, в том числе крупнейшее в Евразии по запасам меди месторождение Удокан. Только высоко категорийные ресурсы меди выявленных месторождений превышают 20 млн т (Zientek et al., 2014).

Существующие модели образования месторождений медистых песчаников, так или иначе, связывают оруденение с развитием бассейна седиментации (Лурье, 1988; Brown, 1997; Hitzman et al., 2005). Дискуссия о происхождении медных руд Удокана продолжается с момента его открытия в середине 50-х годов XX в. по сей день. Первично осадочное накопление меди внутри осадочного бассейна, в общем, поддерживается большинством исследователей месторождения (Чечеткин и др., 2000; Габлина, Малиновский, 2008; Немеров и др., 2009; Hitzman et al., 2010; Волкова и др., 2012). Однако вопросы источника сноса и механизмы миграции и накопления металлов в Удоканском бассейне до сих пор до конца не поняты.

В качестве индикаторов источника вещества и истории преобразований осадочных пород традиционно используются спектры распределения РЗЭ + Y и минеральные формы РЗЭ (Интерпретация..., 2001). Данные о распределении РЗЭ были привлечены и для интерпретации происхождения вмещающих пород Удоканского месторождения (Немеров и др., 2009; Абрамов, 2004). В результате этих работ установлено обогащение медистых песчаников рудоносной сакуканской свиты легких РЗЭ (ЛРЗЭ) (Абрамов, 2004).

Считается, что концентрирование Th и РЗЭ в прибрежно-морских осадках происходит, в основном, механическим путем с образованием прибрежно-морских россыпей (монацитовых, циркон-ильменитовых и т. д.). В качестве основных минералов-концентратов РЗЭ и Th в породах сакуканской свиты предполагались детритовые циркон, алланит и ксенотим (Юргенсон, Абрамов,

2000; Абрамов, 2004; 2006). Обогащенность этими минералами слоев железистых песчаников, которые широко распространены в Удоканском бассейне, трактовалась в пользу их совместной аккумуляции в составе естественного шлиха. Установлена положительная корреляция концентраций Au с La и Ce и сделан вывод, что поскольку золото кластогенное, то и Ce с La также накапливаются детритовыми минералами (Абрамов, 2006). Собственные аутигенные минералы радиоактивных и редкоземельных элементов в сакуканской свите ранее описаны не были.

Несмотря на то, что присутствие детритовых циркона и монацита и метаморфогенного алланита в удоканских рудах установлено еще при разведке месторождения (Чечеткин и др., 1995; 2000), за исключением циркона, использовавшегося для абсолютного датирования, минералы-концентраты редкоземельных и радиоактивных элементов детально изучены не были, их возможная связь с медным оруденением также не анализировалась. Данная статья восполняет этот пробел. Нами рассмотрена минералогия радиоактивных и редкоземельных элементов в породах, вмещающих Удоканское и Ункурское месторождения, расположенных в центральной части Кодаро-Удоканской зоны Удоканского осадочного бассейна.

Краткий геологический очерк

Кодаро-Удоканский прогиб расположен в краевой части Алданского щита и состоит из двух подзон – Кодарской и Удоканской, разделенных Чарской впадиной. Он выполнен породами удоканской серии. Примерная площадь развития пород серии составляет 20 000 км² (Федоровский, 1972).

Удоканская серия сформирована раннепротерозойскими метаосадочными породами, которые несогласно перекрывают архейский фундамент Алданского щита. Седиментация происходила в возрастном диапазоне, охватывающем 2.18–1.90 млрд лет (Бережная и др., 1988; Покровский, Григорьев, 1995; Подковыров и др., 2006; Perelló et al., 2017). Ее завершение связано с орогенцией вследствие коллизии Алданского и Станового щитов.

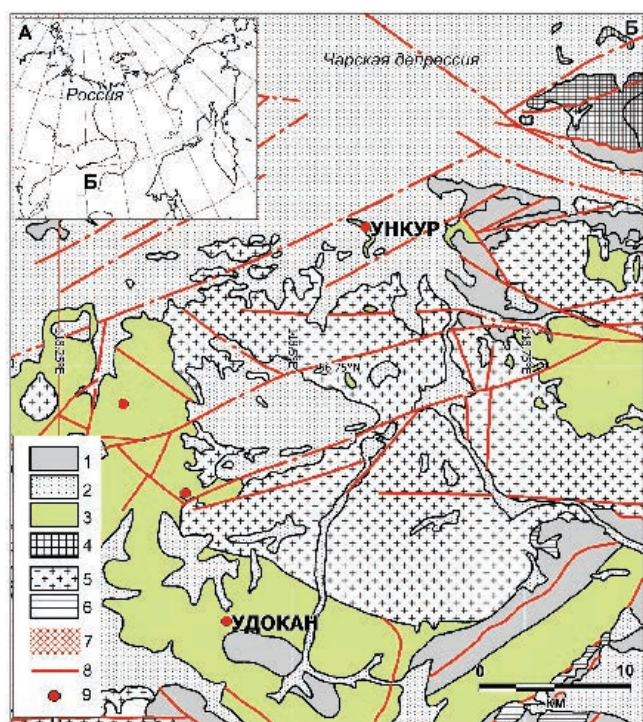


Рис. 1. Географическое положение (А) и схема геологического строения района Удоканского и Ункурского месторождений (Б) по (Буфеев, Щербакова, 1978) с упрощениями.

1 – четвертичные отложения; 2 – протерозойские метасадочные породы нерасчлененные; 3 – меденосная сакуканская свита PR1sk; 4 – архейские метаморфические породы нерасчлененные; 5 – интрузии гранитов; 6 – габбро; 7 – области ороговикования; 8 – разломы; 9 – месторождения и проявления медистых песчаников.

Fig. 1. Regional position (A) and geological sketch of the area of the Udokan and Unkur deposits, simplified after (Bufeev, Scherbakova, 1978).

1 – Quaternary sediments; 2 – Proterozoic sedimentary rocks; 3 – Lower Proterozoic Cu-bearing Sakukan Formation; 4 – Archean metamorphic rock; 5 – granite intrusions; 6 – gabbro intrusions; 7 – hornfels halo; 8 – faults; 9 – copper sandstone deposits and occurrences.

Мощность пород удоканской серии превышает 10 000 м. Она разделена на три подсерии (Федоровский, 1972), соответствующие трансгрессивно-регрессивным циклам осадконакопления (снизу вверх) (рис. 1):

1) кодарскую (икабийская и аянская свиты), сложенную, преимущественно, терригенными породами – полимиктовыми песчаниками и алевропелитовыми аргиллитами. Мощность составляет 2200 м.

2) чинейскую (инырская, читкандинская, александровская, бутунская, талаканская свиты), представленную как карбонатными, так и терригенными породами – алевропелитами, олигомиктовыми и полимиктовыми песчаниками, известковистыми песчаниками. Мощность 2000–2300 м.

3) кеменскую (сакуканская и намингинская свиты) с переслаиванием песчаников, иногда известковистых, алевролитов и аргиллитов. Мощность более 4500 м.

Меденосные горизонты в разрезе удоканской серии встречаются в различных свитах – читкандинской, александровской, сакуканской, намингинской. Литолого-фациальная принадлежность пород, вмещающих медное оруденение, включает в себя образования замкнутых и полужамкнутых бассейнов, а также лагунно-дельтовых образований (рис. 2).

Медное оруденение Удоканского и Ункурского месторождений приурочено к сакуканской свите (Чечёткин и др., 1995, Гонгальский, 2015). Рудовмещающая толща представлена преимущественно олигомиктовыми и аркозовыми, иногда известковистыми метапесчаниками с прослоями метаалевропесчаников и метаалевролитов. Присутствие знаков волновой ряби (рис. 3) и косой слоистости, подчеркнутой распределением минералов естественного шлиха, указывает на прибрежно-морские и дельтовые условия формирования рудовмещающей толщи (Володин и др., 1982).

Метапесчаники сакуканской свиты состоят, преимущественно, из регенерированных обломков кварца и полевых шпатов, сцементированных агрегатом кварца, серицита, биотита, эпидота, иногда кальцита. Акцессорные минералы разнообразны: наиболее часто встречаются турмалин (иногда регенерированный), циркон, апатит, реже – монацит, алланит, шеелит. Породы метаморфизованы в кварц-альбит-биотитовой субфации зеленосланцевой фации метаморфизма (Чечёткин и др., 1995; 2000). В породах и рудах часто в значительных количествах присутствуют оксиды железа вплоть до образования железистых песчаников.

Медные руды образуют стратиформные тела различной мощности, часто превышающие десятки метров, и протяженности. Наряду с преобладающими полосчатыми (слоистыми) рудами широко

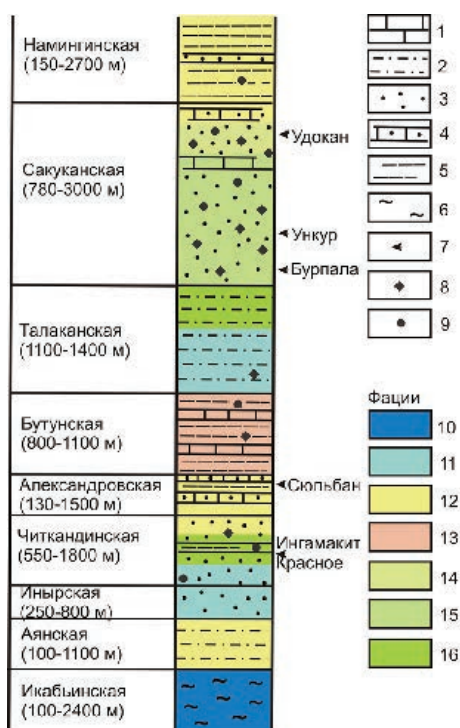


Рис. 2. Схематическая стратиграфическая колонка Удоканской серии.

1 – известняки, доломиты; 2 – аргиллиты, песчаники; 3 – песчаники; 4 – известковистые песчаники; 5 – глинистые сланцы; 6 – сланцеватые песчаники; 7 – позиция месторождений; 8 – вкрапленность оксидов железа; 9 – вкрапленность пирита; 10–16 – фации: 10 – умеренно глубоководные, 11 – литоральные морские, 12 – лагунные, 13 – субконтинентальные, 14 – субмаринные дельтовые, 15 – литоральные субмаринные дельтовые, 16 – лагунные субмаринные дельтовые.

Fig. 2. Schematic stratigraphical column of the Udokan Group.

1 – limestone, dolostone; 2 – claystone, sandstone; 3 – sandstone; 4 – calcareous sandstone; 5 – clay shale; 6 – schistose sandstone; 7 – position of deposits; 8 – dissemination of Fe oxide; 9 – dissemination of pyrite; 10–16 – facies: 10 – moderately deep marine, 11 – littoral marine, 12 – lagoonal, 13 – subcontinental, 14 – submarine deltaic, 15 – littoral submarine deltaic, 16 – lagoonal submarine deltaic.

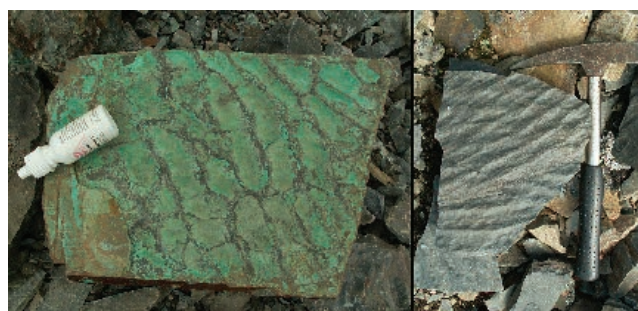


Рис. 3. Знаки волновой ряби в породах сакуканской свиты. Удоканское месторождение.

Фото Е.В. Белогуб.

Fig. 3. Wave ripple marks in rocks of the Sakukan Formation. Udokan deposit.

Photo by E.V. Belogub.

распространены различно ориентированные жилы и прожилки кварцевого и карбонат-кварцевого состава с гнездовым и прожилковым распределением сульфидов. В составе первичных сульфидных руд преобладают борнит и халькозин, подчиненное значение имеют ковеллин, халькопирит, пирит и ряд редких минералов (Чечёткин и др., 1995; Архангельская и др., 2004; Новоселов и др., 2017; Novoselov et al., 2020).

Материалы и методы

Образцы для исследований отобраны авторами из керна скважин в ходе геолого-разведочных работ, проведенных на Удоканском месторождении ООО «Байкальская горная компания» и ОАО «Сосновгео» в 2010–2012 гг. Образцы пород Ункурского месторождения любезно предоставлены ООО

«Тува-кобальт». Рассмотренная в статье коллекция иллюстрирует преимущественно песчаники, обогащенные оксидами железа. Породы, характеризующие «фоновое» осадконакопление, упомянуты для сравнения.

Оптические исследования проводились с помощью поляризационного микроскопа AxioScope A.1 с цифровой приставкой. Содержания РЗЭ, Y, Th и U в песчаниках были определены методом ИСП-МС на масс-спектрометре Agilent 7700x с программным обеспечением MassHunter и стандартом SGD-2a в ЮУФНЦ МиГ УрО РАН, аналитик К.А. Филиппова.

Для определения химического состава минералов использовались растровые электронные микроскопы Tescan Vega3 SBU с ЭДС Oxford Instruments X-act при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе зонда 0.3 нА, для количественного анали-

за использованы эталоны MINM-25-53 фирм «ASTIMEX Scientific Limited», (стандарт № 01-044) и «Microanalysis Consultants Ltd.» (стандарт № 1362) (ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, аналитик И.А. Блинов) и HITACHI S-3400N, оснащенном ЭДС Oxford Instruments X-Max 20 и детектором дифракции отраженных электронов (EBSD) Oxford HKL Nordlys Nano (НП СПбГУ, ресурсный центр «Геомодель», аналитик В.В. Шиловских). Данные об элементном составе получены при нормальной установке образца в камере микроскопа при следующих условиях: 20 кВ, ток зонда 1 нА, для анализа использовались эталоны MAC-standards. Условия съемки карт EBSD: 30 кВ, ток пучка 2 нА, усреднение 2 картин на точку, время экспозиции – 40 мсек на кадр. Травление аргоновой плазмой проводилось на установке Oxford IonFab 300, экспозиция 10 мин., угол 70°, ускоряющее напряжение 500 В, ток 200 мА, диаметр пучка 4 дюйма (НП СПбГУ, ресурсный центр «Нанопотоника», М.С. Ложкин).

Результаты

Минеральный состав метапесчаников. Нами изучены образцы метапесчаников сакуканской свиты, обогащенные оксидами железа. Текстура пород полосчатая, реликтовая слоистая (рис. 4, 5), структура мелкообломочная, цемент тонкозернистый, наложенная структура гранолепидобластовая. Метапесчаники состоят из обломочных зерен кварца и полевых шпатов размером 0.05–1.00 мм, сцементированных агрегатом слюд (биотита, в меньшей степени, мусковита) и кварца, иногда также присутствуют титанит, эпидот. Акцессорные минералы – детритовые апатит и циркон, редко – алланит, турмалин. Оксиды железа представлены магнетитом и гематитом, распределены неравномерно и подчиняются первичной слоистости. Магнетит, часто замещенный гематитом, образует гипидиоморфные и идиоморфные кристаллы размером до 1 мм. Гематит также образует самостоятельные гипидиоморфные зерна. В интерстициях магнетита на Удоканском месторождении развиты тонкозернистые агрегаты гематита и рутила или гематита и титанита. На Ункурском месторождении аналогичную позицию занимают тонкозернистые агрегаты рутила и ильменита.

Распределение РЗЭ, U и Th в метапесчаниках сакуканской свиты. Суммарные содержания РЗЭ в фоновых метапесчаниках сакуканской свиты по нашим данным составляют 86.8–224.4 г/т, что со-

поставимо с содержанием РЗЭ в постархейском австралийском сланце (PAAS) (Taylor, McLennan, 1985). В то же время, в прослоях, обогащенных оксидами железа, они могут значительно возрасти (табл. 1). Отношения тяжелых (ТРЗЭ) и средних (СРЗЭ) РЗЭ к ЛРЗЭ составляют: $Yb_N/La_N - 0.43-0.97$, $Gd_N/La_N - 0.88-1.25$ (Yang et al., 2017). Наблюдается относительное облегчение состава РЗЭ и накопление СРЗЭ по сравнению с PAAS. Также прослой железистых песчаников обогащены Th на порядок и более относительно кларка песчаников (Интерпретация..., 2001). Для U эта тенденция проявлена менее отчетливо. В неминерализованных песчаниках отношение $Th/U = 3.8$, что близко к среднестатистическим значениям, характерным для этих пород (Интерпретация..., 2001). В слоях, обогащенных оксидами железа, отношение Th/U варьирует от 1.6 до 5.6.

Минералы-концентраторы радиоактивных элементов и РЗЭ. Основными минералами-концентраторами радиоактивных и редкоземельных элементов в сакуканской свите являются детритовые алланит, монацит и циркон, и аутигенные силикаты Th, алланит и фосфаты РЗЭ, на Ункурском месторождении также присутствуют карбонаты (?) РЗЭ.

Силикат Th («торит») в породах как Удоканского, так и Ункурского месторождений образует неоднородные зерна сложной формы размером до 50–60 мкм, преимущественно, в интерстициях между другими минералами. Обычно «торит» приурочен к перекристаллизованному цементу прослоев, обогащенных оксидами железа (рис. 4, 5).

Силикат Th весьма неоднороден по структуре и составу. Полученные анализы (табл. 2) практически никогда не пересчитываются на стехиометрическую формулу. Отсутствие кристаллографической огранки не позволяет однозначно отнести минерал к ториту или хаттониту, имеющим одинаковую формулу $ThSiO_4$, но различные сингонии. Обычно в анализах присутствуют варьирующие количества примесей Ca, Mn, Fe, иногда – U, Cu, РЗЭ, P, S и других элементов. Наличие U и практически постоянный дефицит суммы позволяет квалифицировать эти минералы как торогуммит $(Th,U)(SiO_4)_{1-x}(OH)_{4x}$. Формулы, условно рассчитанные на «торит», по анализам, полученным на разных приборах, обнаруживают стабильный избыток катионов и недостаток в анионной части (табл. 2). Однако ожидаемый дефицит отрицательного заряда, который в формуле торогуммита компенсируется замещением

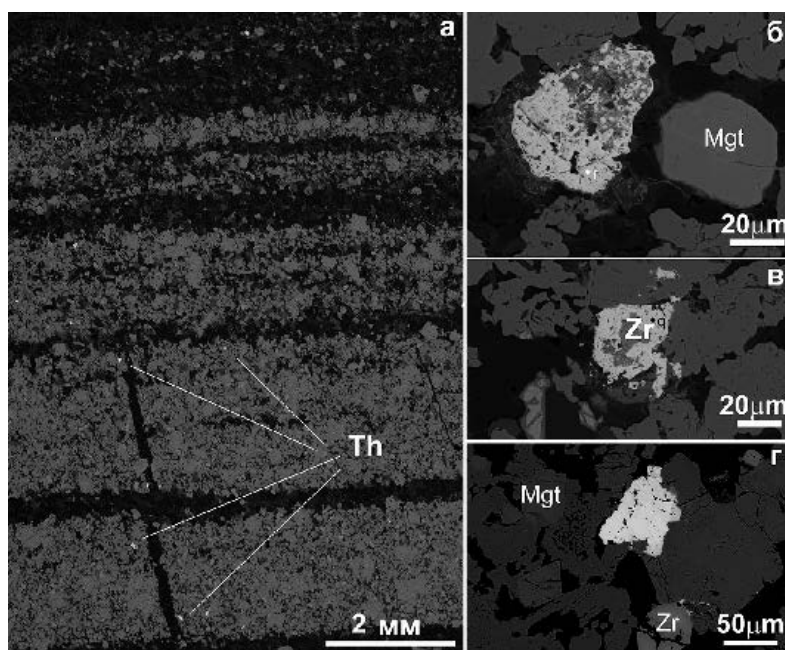


Рис. 4. Морфология «торита» в прослоях, обогащенных оксидами железа, Удоканского месторождения: а – обогащение оксидно-железистых слоев «торитом» (Th); б–г – неоднородные зерна «торита»: б – с примесью РЗЭ, в – с цирконом (Zr), г – среди магнетита (Mgt) и мелкозернистой массы гематита и рутила. Здесь и на рис. 5 и 11 – изображения в обратно-рассеянных электронах (BSE).

Fig. 4. Morphology of «thorite» in Fe oxide-rich layers of the Udokan deposit: а – enrichment in «thorite» (Th) of Fe-oxide layers; б–г – heterogeneous «thorite» grains: б – with REE, в – with zircon (Zr); г – among magnetite (Mgt) and fine-grained mass of hematite and rutile. Here and in Figs. 5 and 11 – BSE images.

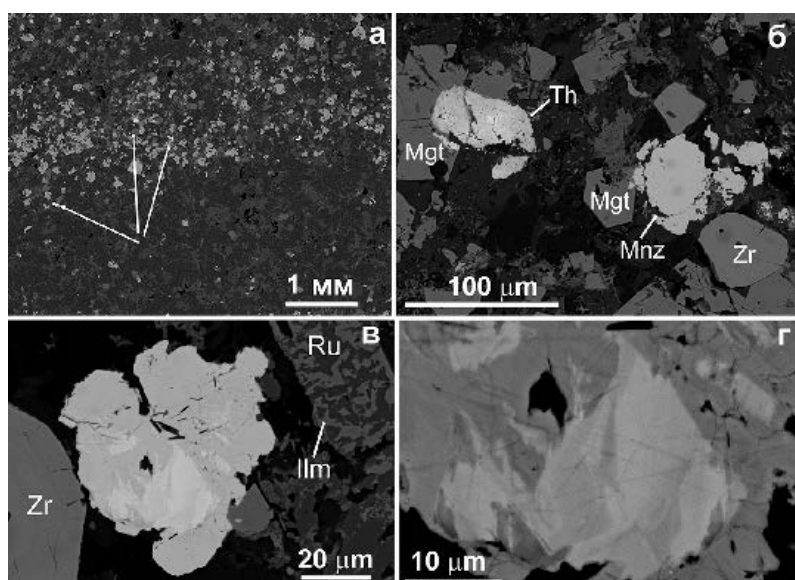


Рис. 5. Морфология «торита» в прослоях, обогащенных оксидами железа, Ункурского месторождения: а – обогащение оксидно-железистых слоев «торитом» и фосфатами РЗЭ (показаны стрелками); б – неоднородное зерно «торита» и монацит (Mnz) среди магнетита и циркона; в – зерно монацита с реликтом неоднородного обломочного зерна в ассоциации с рутил (Ru)-ильменитовым (Ilm) агрегатом и обломочным цирконом; г – деталь рис. в.

Fig. 5. Morphology of «thorite» in Fe oxide-rich layers of the Unkur deposit: а – enrichment in «thorite» (Th) and REE phosphates (marked by arrows) of Fe oxide layers; б – heterogeneous grains of «thorite» and monazite (Mnz); в – monazite grain with relict heterogeneous detrital grain in assemblage with rutile (Ru)-ilmenite (Ilm) aggregate and detrital zircon; г – detail of the previous image.

Таблица 1
Содержание РЗЭ, U и Th в метапесчаных сакуканской свиты: фоновых (1, 2) и обогащенных оксидами железа прослоях (3–6) (г/г)
Table 1
REE, U and Th content of metasandstone of the Sakukan Formation: background (1, 2) and iron oxides enriched layers (3–6) (ppm)

№ п/п	№ пробы/источник	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	ΣREE	Yb _N /La _N	Gd _N /La _N	Th	U
1	248/587.3	21.2	35.9	4.05	14.1	2.67	0.83	2.69	0.34	2.03	0.36	1.15	0.16	1.20	0.17	8.16	86.8	0.77	1.04	7.70	1.18
2	89b/15.6Ss	53.4	102	10.7	36.6	6.10	1.23	5.73	0.70	3.62	0.68	1.97	0.27	1.70	0.21	15.6	224.4	0.43	0.88	8.68	2.31
3	89b/15.6Fe	209	410	47.6	162	27.7	5.2	27.6	3.45	19.9	3.76	11.8	1.56	10.8	1.44	93.7	943.0	0.70	1.08	208	58.0
4	91/58.9	121	227	24.7	83.3	12.7	2.29	11.5	1.26	5.98	1.15	3.58	0.52	3.58	0.60	24.4	499.0	0.40	0.78	104	22.8
5	91/64.3	48.5	94.8	10.7	39.6	7.38	1.86	7.40	1.04	6.07	1.23	4.79	0.53	3.49	0.50	22.6	227.9	0.97	1.25	38.6	7.00
6	91/106.1	27.1	50.5	5.64	19.9	3.58	1.02	3.44	0.46	2.67	0.48	1.54	0.21	1.48	0.21	11.7	118.3	0.74	1.04	9.17	5.61
7	PAAS	38.2	79.6	8.83	33.9	5.55	1.06	4.66	0.774	4.68	0.991	2.85	0.405	2.82	0.433	27	184.8			1.7*	0.45*

Примечание. 2 – олигомиктовый метапесчаник, 3 – обогащенный магнетитом и гематитом прослой из того же образца. PAAS – по (Taylor, McLennan, 1985), * – кларк для песчаников по (Интерпретация..., 2001).

Note. 2 – oligomictic metasandstone, 3 – iron oxides enriched layer from the same sample. PAAS after (Taylor, McLennan, 1985), * – global mean value for sandstone after (Interpretation..., 2001).

(SiO₄)⁴⁻ 4(OH)⁻, при этом наблюдается не всегда. Так, близок к нейтральному баланс зарядов только в анализе 2, суммарный отрицательный заряд превышает суммарный положительный заряд в анализах 1, 3, 6, обратное соотношение демонстрируют анализы 4, 5, 7–15 (табл. 2). По всей видимости, дефицит аналитической суммы можно связать в значительной степени с присутствием молекулярной воды, а в анализах 4, 5, 7–15, учитывая недостаток отрицательного заряда, – с наличием гидроксильных групп. Кроме того, широкие вариации состава примесей и их неоднородное распределение могут указывать на микровключения других фаз. Следует отметить, что метамиктное состояние «торита» способствует присутствию H₂O и благоприятно для появления микровключений.

Содержания примесей РЗЭ, S и P, иногда – Zr, Ti, V, наряду с упомянутыми выше примесями Ca, Fe и Cu в некоторых анализах значительны (табл. 3). Эти анализы также дефицитны и не рассчитываются на стехиометрические формулы, и, вероятнее всего, соответствуют минеральным смесям. Обращают на себя внимание широкие вариации как содержаний, так и соотношений между ЛРЗЭ, СРЗЭ и ТРЗЭ и Y в «торитах» Ункурского месторождения. Особо выделяется анализ 8 (табл. 2) со значительным содержанием S, которое в атомных количествах превышает содержание Si.

В некоторых зернах силиката Th присутствие включений сульфидов Cu и Pb удалось идентифицировать по картам распределения элементов (рис. 6, 7). Также в силикате Th было обнаружено включение кристаллического барита (рис. 8), тонкозернистая структура которого противоречит гипотезе о его захвате из обломочной составляющей осадка.

Акцессорный обломочный алланит часто встречается в алевролитах, где его содержание может достигать 1 об. %. В песчаниках он локализуется, главным образом, в приконтактовой зоне с алевролитом или в рудных гнездах, где он образует бурые идиоморфные и гипидиоморфные зерна размером 0.01–0.10 мм (рис. 9а–в). В кварц-карбонатных прожилках встречается длиннопризматический брекчированный алланит (рис. 9 г). Характерно обрастание алланита каемками эпидота или клиноцоизита (рис. 9а, б). Форма выделений алланита в описанных случаях свидетельствует о его исходно обломочном происхождении. Нужно отметить, что детритовый алланит рассматривался как преимущественный концентратор РЗЭ многими предшественниками (Юргенсон, Абрамов, 2000).

Таблица 2

Химический состав «торита» (мас. %)

Table 2

Chemical composition of «thorite» (wt. %)

№ п/п	ThO ₂	UO ₂	MgO	CaO	MnO	FeO	CuO	Al ₂ O ₃	Y+ ΣREE	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	As ₂ O ₅	Сумма
1	57.90	6.44	0.20	2.69	—	3.20	—	0.43	—	14.00	0.18	—	—	85.05
2	56.52	5.73	—	0.84	—	4.30	1.28	1.57	—	13.84	0.50	—	—	85.41
3	50.42	1.57	—	1.76	—	7.89	—	2.82	—	15.76	1.33	—	—	81.54
4	55.45	—	—	1.99	—	10.25	—	0.96	—	14.25	1.05	—	—	83.96
5	54.46	7.54	—	2.92	—	1.43	5.58	0.38	—	12.54	—	2.85	0.55	88.26
6	62.56	11.50	—	3.01	0.40	1.17	—	—	—	20.09	—	—	—	98.73
7	52.33	—	—	4.90	1.41	3.31	1.55	1.03	—	11.18	1.37	2.23	—	79.31
8	44.06	—	—	2.45	—	10.25	1.66	0.43	—	7.41	0.84	12.60	0.67	80.37
9	50.52	—	—	2.72	—	8.49	1.79	0.77	—	10.27	1.05	12.76	—	88.37
10	51.18	—	—	3.08	0.57	5.32	1.50	0.75	0.23	11.01	1.1	6.89	—	81.40
11	49.06	1.66	—	1.86	0.55	5.88	0.84	0.84	0.25	15.92	0.61	1.97	—	79.42
12	52.20	—	—	1.83	0.78	6.59	2.27	0.65	0.29	14.09	1.34	1.01	—	81.01
13	54.46	—	—	1.62	0.50	5.99	1.28	0.61	0.33	14.68	1.31	0.91	—	81.65
14	51.97	—	—	2.98	—	8.39	2.20	0.56	0.40	9.16	1.16	12.52	—	89.29
15	53.36	—	—	3.40	—	4.64	1.24	0.72	0.66	11.14	1.32	5.52	—	81.74
Формулы (Σ _{катионов} = 2) рассчитаны на условный «торит»-торогуммит, количество О принято соответствующим Σ = Si + P + S в октаэдрических анионных группах, баланс зарядов Σg ⁺ / Σg ⁻														
1	(Th _{0.65} Ca _{0.14} Fe _{0.13} Al _{0.03} U _{0.07} Mg _{0.01}) _{1.04} ((Si _{0.95} P _{0.01}) _{0.96} O _{3.84}) · nH ₂ O Σg ⁺ =7.53 / Σg ⁻ =7.63													
2	(Th _{0.63} Fe _{0.18} Al _{0.09} U _{0.06} Cu _{0.05} Ca _{0.04}) _{1.05} ((Si _{0.93} P _{0.02}) _{0.95} O _{3.80}) · nH ₂ O Σg ⁺ =7.57 / Σg ⁻ =7.67													
3	(Th _{0.50} Fe _{0.29} Al _{0.14} Ca _{0.08} U _{0.02}) _{1.02} ((Si _{0.93} P _{0.05}) _{0.98} O _{3.64}) · nH ₂ O Σg ⁺ =7.46 / Σg ⁻ =7.83													
4	(Th _{0.56} Fe _{0.38} Ca _{0.09} Al _{0.05}) _{1.09} (Si _{0.87} P _{0.04}) _{0.91} O _{3.64} · nH ₂ O Σg ⁺ =7.41 / Σg ⁻ =7.25													
5	(Th _{0.58} Cu _{0.20} Ca _{0.15} U _{0.08} Fe _{0.06} Al _{0.02}) _{1.09} (Si _{0.81} S _{0.10}) _{0.91} O _{3.64} · nH ₂ O Σg ⁺ =7.44 / Σg ⁻ =7.30													
6	(Th _{0.69} U _{0.12} Ca _{0.16} Fe _{0.05}) _{1.02} Si _{0.98} O _{3.92} · nH ₂ O Σg ⁺ =7.64 / Σg ⁻ =7.82													
7	(Th _{0.67} Ca _{0.29} Fe _{0.16} Al _{0.07} Pb _{0.02}) _{1.24} (Si _{0.62} S _{0.09} P _{0.06}) _{0.77} O _{3.08} · nH ₂ O Σg ⁺ =7.35 / Σg ⁻ =6.45													
8	(Th _{0.50} Fe _{0.42} Ca _{0.13} Al _{0.03} Pb _{0.02}) _{1.10} (Si _{0.47} S _{0.37} P _{0.04}) _{0.90} O _{3.60} · nH ₂ O Σg ⁺ =8.19 / Σg ⁻ =7.37													
9	(Th _{0.53} Fe _{0.33} Ca _{0.13} Al _{0.04} Pb _{0.02}) _{1.05} (Si _{0.47} S _{0.44} P _{0.04}) _{0.95} O _{3.80} · nH ₂ O Σg ⁺ =8.20 / Σg ⁻ =7.79													
10	(Th _{0.62} Fe _{0.24} Ca _{0.17} Al _{0.05} Pb _{0.02}) _{1.10} (Si _{0.58} S _{0.27} P _{0.05}) _{0.90} O _{3.60} · nH ₂ O Σg ⁺ =7.88 / Σg ⁻ =7.40													
11	(Th _{0.60} Fe _{0.27} Ca _{0.10} Al _{0.05} U _{0.02} Pb _{0.01}) _{1.05} (Si _{0.84} S _{0.08} P _{0.03}) _{0.95} O _{3.80} · nH ₂ O Σg ⁺ =7.10 / Σg ⁻ =7.68													
12	(Th _{0.65} Fe _{0.31} Ca _{0.11} Al _{0.04} Pb _{0.03}) _{1.14} (Si _{0.76} P _{0.06} S _{0.04}) _{0.86} O _{3.44} · nH ₂ O Σg ⁺ =7.45 / Σg ⁻ =7.18													
13	(Th _{0.68} Fe _{0.28} Ca _{0.09} Al _{0.04} Pb _{0.02}) _{1.11} (Si _{0.79} P _{0.06} S _{0.04}) _{0.89} O _{3.56} · nH ₂ O Σg ⁺ =7.56 / Σg ⁻ =7.28													
14	(Th _{0.55} Fe _{0.33} Ca _{0.15} Al _{0.03} Pb _{0.03}) _{1.09} (Si _{0.43} S _{0.44} P _{0.05}) _{0.92} O _{3.68} · nH ₂ O Σg ⁺ =8.15 / Σg ⁻ =7.51													
15	(Th _{0.65} Fe _{0.21} Ca _{0.20} Al _{0.05} Pb _{0.02}) _{1.12} (Si _{0.60} S _{0.22} P _{0.09}) _{0.88} O _{3.08} · nH ₂ O Σg ⁺ =7.79 / Σg ⁻ =7.18													

Примечание. Месторождения: 1–6 – Удоканское, 7–15 – Ункурское. Анализы 1–5, 7–15 – СЭМ HITACHI S-3400N, 6 – СЭМ Tescan Vega3 SBU. Баланс зарядов и присутствие молекулярной воды в формулах приняты условно. Здесь и далее, прочерк – ниже предела обнаружения.

Note. Deposits: 1–6 – Udokan, 7–15 – Unkur. Analyses 1–5, 7–15 – SEM HITACHI S-3400N, analysis 6 – SEM Tescan Vega3 SBU. The charge balance and the presence of molecular water in the formulas are conditional. Hereinafter, dash – below detection limit.

В прослоях, обогащенных оксидами железа, встречаются также ксеноморфные выделения алланита-эпидота, морфология которых свидетельствует в пользу их аутигенного происхождения (рис. 10). К сожалению, малый размер, химическая неоднородность и пористая структура позволили проанализировать их химический состав только на качественном уровне.

В прослоях, обогащенных оксидами железа, на Ункурском месторождении наравне с аутигенным «торитом» встречаются фосфаты РЗЭ, преимущественно монацит, образующий зерна сложной формы в интерстициях оксидов железа (рис. 11). Ксено- тим обнаружен в виде идиоморфного включения в монаците (рис. 11a). Состав монацита относительно выдержан (табл. 4). Среди РЗЭ преобладают Се,

Таблица 3

Table 3

Химический состав смеси «торита» с фосфатом РЗЭ (мас. %)

Chemical composition of a mixture of «thorite» and REE phosphate (wt. %)

№	ThO ₂	UO ₂	CaO	CuO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	V ₂ O ₅	TiO ₂	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₂	Сумма
1	59.85	—	0.74	2.33	0.65	5.11	0.73	2.43	1.57	—	—	—	—	—	0.60	0.41	12.79	3.61	1.27	90.35
2	59.59	0.44	1.00	1.34	—	3.6	—	1.86	1.68	—	—	—	—	—	—	—	11.94	4.83	1.13	89.16
3	55.82	—	3.35	1.75	0.85	3.72	—	0.30	—	—	1.03	—	—	—	—	—	11.30	2.46	2.27	82.85
4	53.73	3.70	2.26	2.54	0.41	1.89	1.53	0.56	0.33	0.36	—	—	—	—	—	—	12.27	1.22	1.56	82.36
5	49.94	9.14	1.54	1.43	0.5	1.16	1.53	—	0.33	0.79	0.45	—	—	—	—	—	16.56	0.79	0.43	84.59
6	47.49	9.07	1.53	2.46	—	1.65	2.40	0.76	0.47	—	—	—	—	—	—	—	15.16	0.80	2.74	84.53
7	48.82	9.34	1.41	1.52	0.47	0.82	2.06	0.76	—	0.55	0.55	—	—	—	—	—	15.43	1.20	0.52	83.45
8	49.00	8.05	1.49	1.36	0.59	1.24	1.86	0.64	0.71	0.80	—	—	—	—	—	2.21	16.37	1.12	0.21	83.44
9	45.30	8.01	1.55	1.24	0.37	1.24	1.80	0.88	0.64	0.65	0.37	—	—	—	—	—	14.18	1.01	—	79.45
10	48.36	8.71	1.50	0.88	—	0.68	2.81	0.82	0.58	0.62	0.49	—	—	—	—	—	15.71	1.22	0.55	82.93
11	24.56	3.50	1.22	0.36	—	1.04	0.77	4.59	1.33	0.36	0.35	—	—	—	17.77	—	15.95	4.19	—	79.52
12	30.36	2.68	0.66	1.27	—	0.53	1.69	14.22	4.41	—	0.32	—	—	—	—	—	9.51	12.87	0.15	89.32
13	26.87	0.66	1.21	3.43	—	2.32	22.21	0.23	—	2.26	4.64	1.02	1.57	1.19	—	0.35	7.59	19.27	1.16	95.98

Примечание. Анализы 1, 2 – СЭМ Tescan Vega3 SBU, 3–13 – СЭМ HITACHI S-3400N.

Note. Analyses 1, 2 – SEM Tescan Vega3 SBU, 3–13 – SEM HITACHI S-3400N.

La и Nd, постоянные примеси – Th, Ca, часто – Fe, S, что позволяет рассматривать минерал как промежуточный член ряда монацит РЗЭ(PO₄) – рабдофан (РЗЭ,Ca,Th)(PO₄) · H₂O / тристратит (Ca,U,Fe)(PO₄,SO₄)·2H₂O. В составе ксенотима присутствует значительная примесь РЗЭ (табл. 4).

В обогащенных оксидами железа прослоях Ункурского месторождения тонкие выделения минералов РЗЭ встречаются в тесной ассоциации с тонкозернистыми агрегатами ильменита и рутила на контакте с торитом и включениями сульфида Pb (рис. 12). Микрогеохимические карты показывают неоднородное распределение в них основных элементов. Судя по характеру распределения Р и Nd (распределение остальных РЗЭ аналогично), часть РЗЭ входит в состав фосфата, а часть не связана с фосфором. Состав участка, обогащенного РЗЭ и лишенного фосфора (P₂O₅ ниже предела обнаружения), следующий (мас. %): Ce₂O₃ 18.89, La₂O₃ 15.10, Nd₂O₃ 6.83, CaO 5.11, Fe₂O₃ 5.13, Al₂O₃ 2.66, K₂O 1.32, ThO₂ 1.82, TiO₂ 0.92, Y₂O₃ 0.70, UO₂ 0.27, SiO₂ 7.94 (сумма 66.67). Несмотря на то, что проанализирован был загрязненный материал, отсутствие Р и низкая сумма анализов позволяют предполагать присутствие карбонатной фазы (или фаз) РЗЭ.

Помимо собственных минералов Th и РЗЭ, в рассматриваемой толще также присутствуют минералы, содержащие эти элементы в качестве примесей. Циркон – один из самых распространенных акцессорных минералов метапесчаников. Он встречается в виде округлых зерен и кристаллов размером до 0.5 мм со сглаженными контурами (рис. 13), свидетельствующими о его обломочном происхождении. Иногда циркон образует включения в метакристаллах магнетита или сростается с ним. Вокруг некоторых включений циркона в магнетите образуются радиальные трещины, свидетельствующие об увеличении его объема в результате метамиктного распада. Циркон практически всегда зонален как по составу, так и по структуре: центр кристалла или отдельные зоны могут быть метамиктными, о чем свидетельствуют черные области на картине контраста полос дифракции электронов (рис. 14). Кристаллы циркона с метамиктным центром часто трещиноватые, брекчированные. Трещины заполняются нерудными минералами, в единичных случаях к ним приурочены включения «торита» (рис. 14). Состав циркона детально не изучался, но по данным, полученным методом ЭДА, в нем присутствуют варьирующие количества Hf (до 1.5 мас. %), U (до 0.7 мас. %), Th (до 0.5 мас. %).

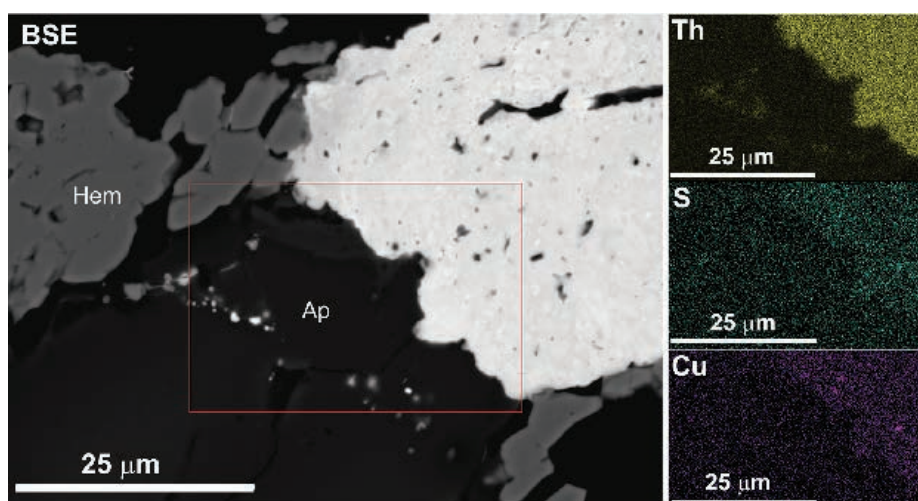


Рис. 6. BSE изображение зерна «торита» с включениями сульфида меди на контакте с апатитом (Ap) и гематитом (Hem) и распределение некоторых элементов. Красный прямоугольник – участок микрогеохимического картирования. Удоканское месторождение.

Fig. 6. BSE image of «thorite» grain with inclusions of Cu sulfide at the contact with apatite (Ap) and hematite (Hem) and distribution of some elements. Red rectangle – the area of microgeochemical mapping is indicated. Udokan deposit.

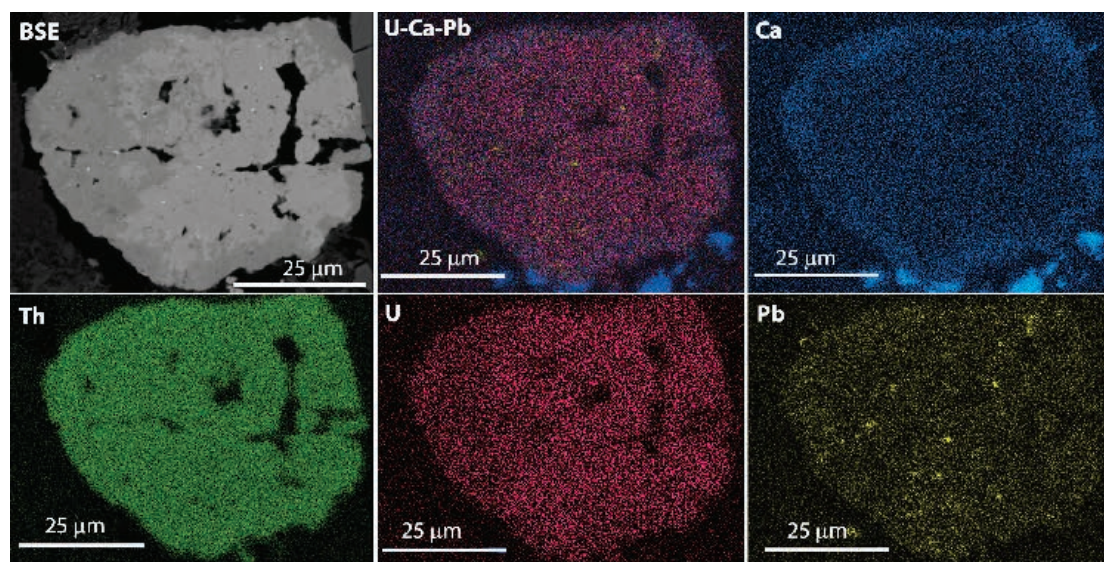


Рис. 7. BSE изображение неоднородного зерна «торита» с включениями сульфида свинца и каймой, обогащенной Ca, и распределение основных элементов. Ункурское месторождение.

Fig. 7. BSE image of heterogeneous «thorite» grain with inclusions of Pb sulfide and a Ca-rich rim and the distribution of main elements. Unkur deposit.

Обсуждение

Минеральные формы Th и РЗЭ. Ранее считалось, что основными концентраторами Th и РЗЭ в породах сакуканской свиты являются детритовые алланит и циркон (Юргенсон, Абрамов, 2000; Абрамов, 2004). Следует также отметить находки урановых и торий-урановых оксидных соединений, образующих тонкие каймы вокруг халькопирита в прожилковых рудах Ункурского месторождения (Гонгальский, 2015). Нами установлены аутиген-

ные формы Th и РЗЭ: силикаты, фосфаты и, предположительно, карбонаты. Силикат Th содержит большое количество элементов-примесей и, по-видимому, представляет собой промежуточное соединение между торитом и торогуммитом. Несмотря на то, что как минеральный вид торогуммит был дискредитирован (Piilonen et al., 2014), водосодержащие метамиктные силикаты Th с большим количеством примесей широко распространены в поздних низкотемпературных и гипергенных минеральных ассоциациях (<http://www.mindat.org/>

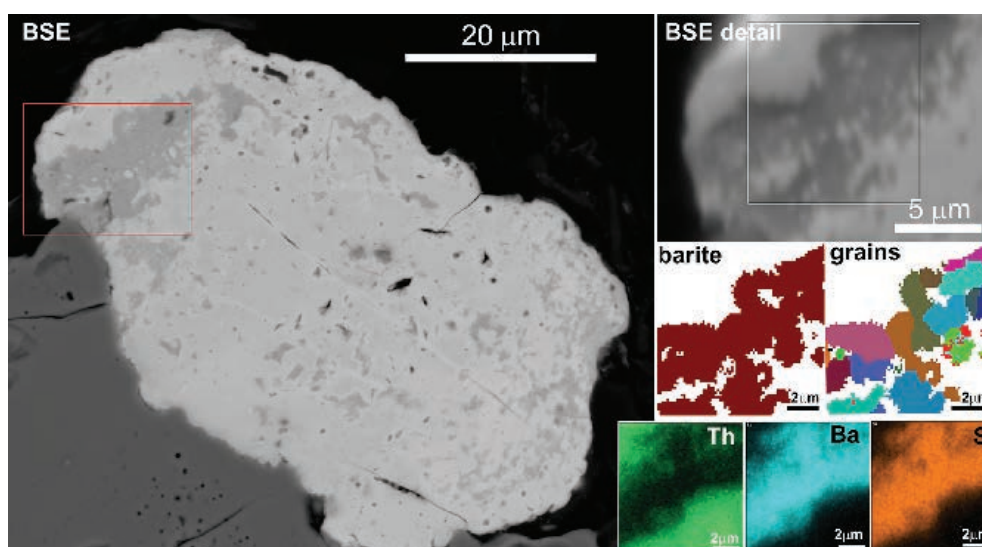


Рис. 8. Включение кристаллического барита в «торите». BSE изображения, картины EBSD (кристаллический барит (barite) в метамиктной матрице (белое)), ориентировка зерен в цветах Эйлера (grains), распределение основных элементов. Шаг сканирования для получения картины EBSD 0.15 мкм. Отмечены участки детализации. Удоканское месторождение.

Fig. 8. Inclusion of crystalline barite in «thorite». BSE images, EBSD patterns (crystalline barite in a metamict matrix (white)), grain orientation in Euler colors (grains), distribution of main elements. The scanning step for EBSD pattern is 0.15 μm. The detailed area is marked. Udokan deposit.

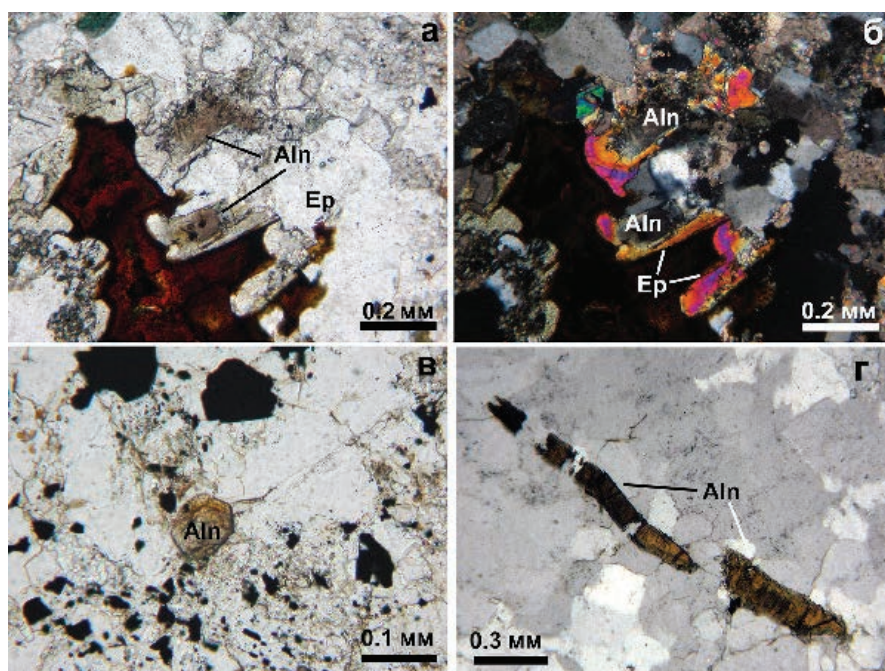


Рис. 9. Кластогенный алланит (Aln): а, б – с каемками эпидота (Ep) в ассоциации с гидроксидами железа в песчаном известняке (а – без анализатора, б – с анализатором); в – кристалл алланита в олигомиктовом песчанике; г – брекчированный алланит в кварц-полевошпатовой жилке. Проходящий свет. Удоканское месторождение.

Fig. 9. Detrital allanite (Aln): а, б – with epidote (Ep) rims in assemblage with Fe hydroxides in sandy limestone (а – without analyzer, б – with analyzer); в – allanite crystal in oligomictic sandstone; г – brecciated allanite in quartz-feldspar vein. Transmitted light. Udokan deposit.

min-3948.html). Часто торогуммит замещает торит (Piilonen et al., 2014 и ссылки в этой статье), однако нами не было найдено ни одного зерна силиката Th,

сохранившего реликты соединения более стехиометричного состава, характерного для торита, и с меньшим количеством примесей.

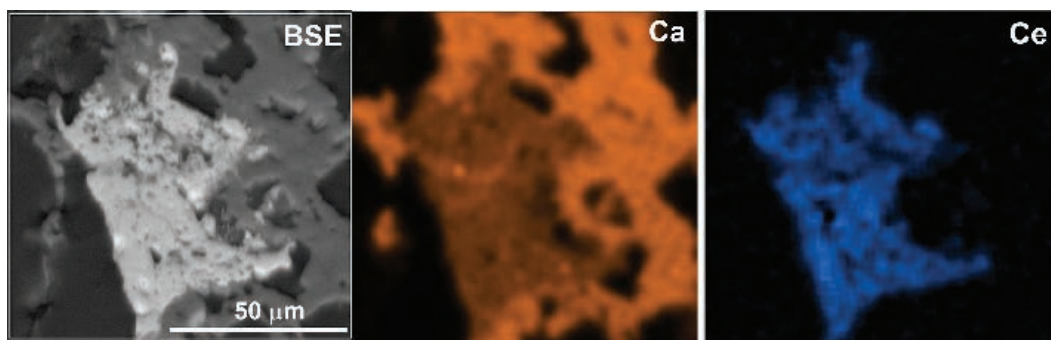


Рис. 10. BSE изображение ксеноморфного алланита с каймой эпидота в прослое, обогащенном оксидами железа, и распределение основных элементов. Удоканское месторождение.

Fig. 10. BSE image of anhedral allanite with an epidote rim in Fe oxide-rich layer and distribution of main elements. Udokan deposit.

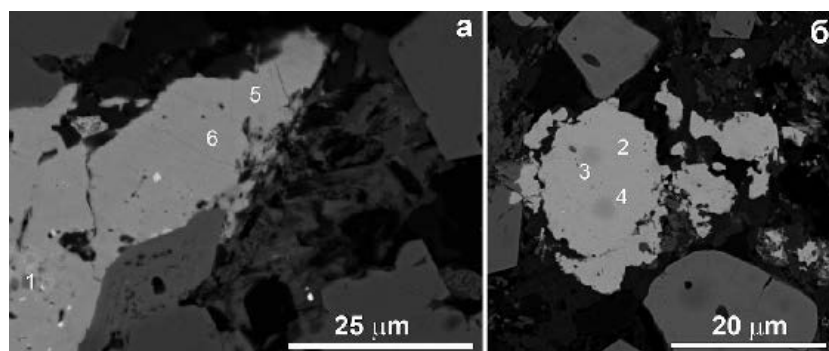


Рис. 11. Аутигенные фосфаты РЗЭ Ункурского месторождения (деталь рис. 4б): а – монацит с включением ксенотима (точка 1); б – монацит. Цифры соответствуют номерам анализов в табл. 4.

Fig. 11. Authigenic REE phosphates of the Unkur deposit (detail of Fig. 4б): а – monazite with xenotime inclusion (point 1); б – monazite. Numbers correspond to numbers of analyses in Table 4.

В процессах диагенеза часто формируются фосфаты РЗЭ, преимущественно рабдофан (Rasmussen et al., 1998; Sokol et al., 2020, Belogub et al., 2021). Монацит характерен для метаморфических пород уровня амфиболитовой фации (Ferry, 2000; Kohn, Malloy, 2004). Существуют указания на находки сингенетичного монацита и в зеленосланцевых породах (Boswell et al., 2003; Белогуб и др., 2018; Шепель и др., 2021). Богатый примесями монацит описан в коре выветривания Томторского месторождения (Лазарева и др., 2015). Низкотемпературные монациты зачастую богаты примесями Y, Ca, Fe, Mn, Pb, Th, U, S, Si (Макеев и др., 2020; Лазарева и др., 2015). Для них часто фиксируется дефицит аналитической суммы, однако связать его с присутствием молекулярной воды и трансформацией структуры в рабдофан удастся не всегда (Макеев и др., 2020; Sokol et al., 2020) и только с привлечением локальных структурных методов, таких как дифракции обратных электронов (Belogub et al., 2021).

Карбонаты и фторкарбонаты РЗЭ описаны как аутигенные минералы в метаосадках (черных сланцах) месторождений золота Бодайбинского района, метаморфизованных в условиях зеленосланцевой фации (Шепель и др., 2021), бокситах (Gamaletos et al., 2019), диагенетически измененных песчаниках (Hartmann et al., 1997), глубоководных железо-марганцевых корках (Marino et al., 2019), где они формируют интерстициальные формы, сходные с обнаруженными нами в осадках Удоканского бассейна.

Таким образом, ассоциация установленных нами аутигенных минералов-концентраторов Th и РЗЭ не уникальна для осадочных пород, претерпевших диагенетические и начальные метаморфические изменения.

Распределение РЗЭ и радиоактивных элементов. По данным В.К. Немерова с соавторами (2009), средняя сумма РЗЭ во вмещающих породах месторождения составляет 197 г/т, при этом в породах с бортовыми содержаниями Cu (~0.3 %) – 171 г/т, а в пробах с рудными содержаниями (Cu >0.3 %) отмечается минимальная сумма лантано-

Таблица 4
Table 4
Состав аутигенных фосфатов РЗЭ Ункурского месторождения (мас. %)
Chemical composition of authigenic REE phosphates of the Unkur deposit (wt. %)

№ п/п	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₂	CaO	Fe	Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	PbO	ThO ₂	UO ₂	Сумма
1	1.38	30.64	0.45	0.38	0.37	31.49	5.41	7.45	—	2.91	—	2.29	4.13	2.40	0.44	4.55	—	94.30
2	1.21	27.22	0.52	0.39	—	2.02	20.37	28.85	3.06	11.26	1.52	1.16	—	—	—	3.19	—	100.75
3	1.31	27.28	0.59	0.39	—	1.79	20.05	29.47	3.12	11.09	1.34	1.05	0.33	—	0.60	3.00	—	101.44
4	1.31	27.09	0.53	0.26	—	1.76	21.36	29.81	2.71	10.34	1.21	0.58	—	—	—	2.88	—	99.83
5	—	28.48	—	0.48	—	0.79	21.99	29.86	2.67	10.16	1.33	1.46	0.54	0.35	—	1.26	—	99.39
6	—	28.01	0.13	0.39	0.85	0.97	21.43	29.14	2.92	10.89	1.87	0.72	—	—	—	1.40	0.29	99.00

Формулы рассчитаны на $\Sigma_{\text{катионов}} = 2$, O — по стехиометрии, условно

1	(Y _{0.61} Ce _{0.10} La _{0.07} Dy _{0.0} Nd _{0.04} Th _{0.04} Gd _{0.03} Er _{0.03} Ca _{0.01} Fe _{0.01}) _{0.98} (P _{0.94} Si _{0.07} S _{0.01}) _{1.02} O ₄
2	(Ce _{0.41} La _{0.29} Nd _{0.16} Pr _{0.04} Y _{0.04} Th _{0.03} Sm _{0.02} Gd _{0.02} Ca _{0.02}) _{1.03} ((P _{0.90} Si _{0.06} S _{0.01}) _{0.97} O ₄)
3	(Ce _{0.42} La _{0.31} Nd _{0.15} Pr _{0.04} Y _{0.04} Th _{0.03} Sm _{0.02} Gd _{0.01} Pb _{0.01}) _{1.02} ((P _{0.90} Si _{0.07} S _{0.01}) _{0.98} O ₄)
4	(Ce _{0.43} La _{0.31} Nd _{0.15} Pr _{0.04} Y _{0.04} Th _{0.03} Sm _{0.02} Gd _{0.01}) _{1.02} ((P _{0.90} Si _{0.07} S _{0.01}) _{0.98} O ₄)
5	(Ce _{0.44} La _{0.32} Nd _{0.14} Pr _{0.04} Y _{0.02} Sm _{0.02} Gd _{0.02} Ca _{0.02} Th _{0.01}) _{1.04} (P _{0.96} O ₄)
6	(Ce _{0.43} La _{0.31} Nd _{0.15} Pr _{0.04} Sm _{0.03} Fe _{0.03} Y _{0.02} Ca _{0.01} Th _{0.01} Gd _{0.01}) _{1.06} (P _{0.94} O ₄)

Примечание. 1 – ксенотим, 2–7 – монацит.

Note. 1 – xenotime, 2–7 – monazite.

идов, равная 84 г/т. Кривые распределения РЗЭ имеют сходную конфигурацию. Изменение отношения La/Yb в пределах месторождения от вмещающих пород к собственно рудным телам незначительно (15.3 → 17.1) с некоторым ростом отношения ЛРЗЭ/ТРЗЭ. В спектрах РЗЭ как пустых пород, так и руд присутствует умеренно выраженная отрицательная европиевая аномалия, а величина европиевого модуля $Eu_N/((Sm_N + Gd_N)/2)$ варьирует от 0.55 до 0.87. На основании приведенных данных авторы цитируемой статьи делают вывод об отсутствии какого-либо перераспределения РЗЭ в рудном процессе и небольшой вероятности влияния магматических процессов на концентрацию Си и, соответственно, незначительной вероятности привноса высокзарядных элементов в осадочную толщу из посторонних источников. Также есть данные о том, что содержания Се и La повышены в послонных рудах и понижаются в прожилковых относительно вмещающих песчаников, при этом СРЗЭ и ТРЗЭ демонстрируют малую вариативность (Гонгальский, 2015). Такой характер распределения не противоречит преимущественной концентрации РЗЭ в детритовых минералах песчаников, как это ранее предполагалось (Юргенсон, Абрамов, 2000) и незначительной их мобильности.

Содержания Th во вмещающих песчаниках сакуканской свиты, по данным Б.И. Гонгальского (2015), составляют ~6.24 г/т, урана ~2.24 г/т и повышаются в рудах, особенно – в секущих рудных прожилках. В обогащенных оксидами железа слоях содержания Th и U, по нашим данным, варьируют в пределах 9.17–208 и 5.61–58 г/т, соответственно, что на 1–2 порядка превышает их средние содержания в осадочных породах. Согласно (Turekian, Vedepohl, 1961) в глинах, песчаниках и известняках содержания Th составляют 12, 1.7, 1.7 г/т, U – 3.7, 0.45, 2.2 г/т, соответственно. Широкие вариации содержания радиоактивных элементов косвенно свидетельствуют о возможности привноса в ходе геологической истории Удокана. Приуроченность повышенных концентраций РЗЭ, U и Th к железистым прослоям может быть обусловлена присутствием как детритовых, так и аутигенных минералов-концентраторов радиоактивных элементов.

Источники Th и РЗЭ для формирования аутигенных минералов-концентраторов. В качестве источников Th и РЗЭ для образования аутигенных минералов можно предположить сор-

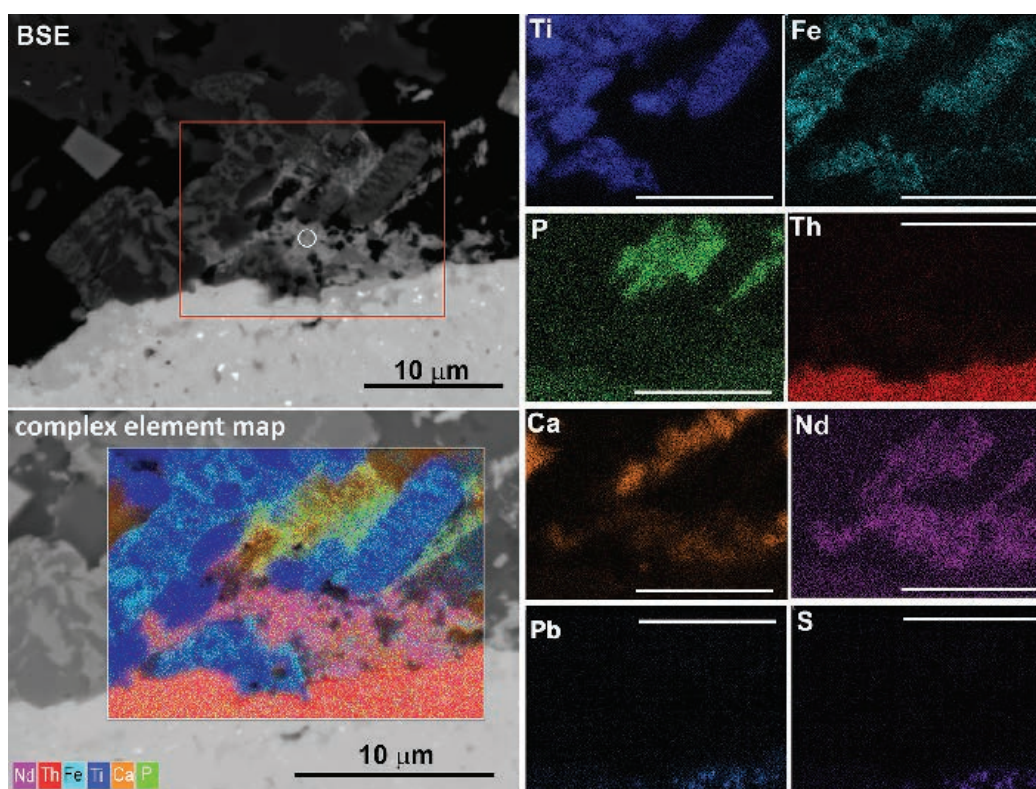


Рис. 12. BSE изображение аутигенных фосфатов и карбонатов (?) РЗЭ в интерстициях рутил-ильменитовых агрегатов на контакте с зерном торита с включениями сульфида свинца и карты распределения элементов. Ункурское месторождение. Масштабная линейка на всех картах – 10 мкм. Кругом отмечена область, для которой получен химический состав, указанный в тексте.

Fig. 12. BSE image of interstitial authigenic phosphates and REE carbonates (?) within rutile-ilmenite aggregates at the contact with «thorite» with inclusions of Pb sulfide and distribution of main elements. Unkur deposit. Scale bar in all maps is 10 µm. The area of chemical analysis mentioned in the text is marked by circle.

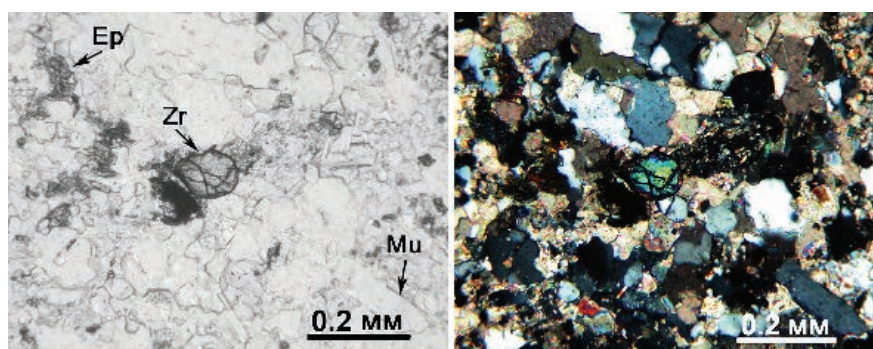


Рис. 13. Детритовый циркон в известковистом песчанике, проходящий свет: а – без анализатора; б – с анализатором. Удоканское месторождение.

Fig. 13. Detrital zircon in calcareous sandstone, transmitted light: a – without analyzer; б – with analyzer. Udokan deposit.

бированные комплексы гидроксидно-железистых осадков, которые накапливаются в дельтах рек и прибрежной зоне совместно с минералами естественного шлиха. Окси-гидроксиды Fe^{3+} характеризуются высокой сорбционной емкостью по отношению к высокозарядным крупным катионам при pH

>5 и, особенно при pH 7–8, что отвечает морской воде (Leyborne et al., 2006; Dinali et al., 2019).

Основными механизмами десорбции являются: 1) изменение концентрации сорбата в растворе, которое может быть связано, в том числе, и со связыванием сорбата в собственные твердые фазы; 2)

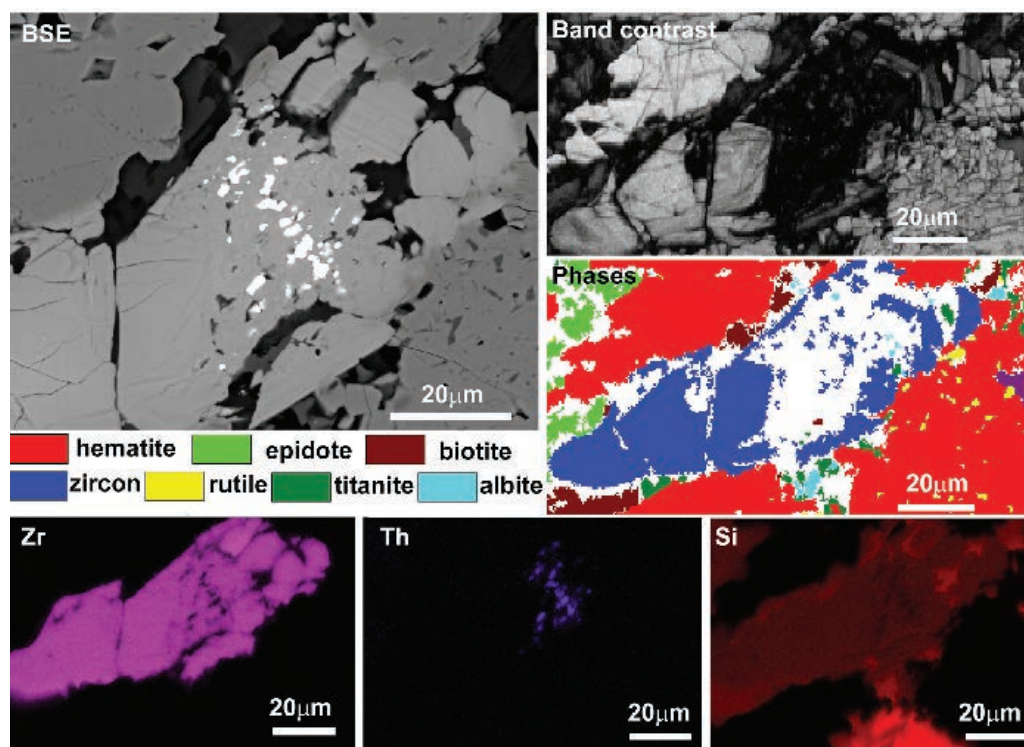


Рис. 14. Частично метамиктный циркон в прослое, обогащенном оксидами железа. BSE изображение, EBSD картины (контраст полос (Band contrast), распределение кристаллических фаз (Phases)) и распределение основных элементов. Шаг сканирования для получения картины EBSD 0.5 мкм. Удоканское месторождение.

Fig. 14. Partly metamict zircon in Fe oxide-rich layer. BSE image, EBSD patterns (band contrast, distribution of crystalline phases (Phases)) and distribution of main elements. The scanning step for EBSD pattern is 0.5 μm . Udokan deposit.

перекристаллизация созревания дисперсной фазы, при которой уменьшается площадь поверхности; 3) изменение минеральной формы сорбента, в контексте рассматриваемого объекта – формирование гематита за счет гидроксидов железа. В рассматриваемом случае вероятна реализация двух последних механизмов, первый из которых можно связать с литификацией и диагенезом осадков, второй – с катагенезом и начальным метаморфизмом.

В качестве второстепенного источника Th и U для формирования аутигенных фаз также можно рассматривать метамиктный циркон. При метамиктизации циркон растрескивается и становится проницаемым, что способствует перераспределению элементов. Однако перенос элементов вряд ли происходит на значительные расстояния, о чем свидетельствуют находки «торита» в трещинах брекчирования метамиктного циркона (рис. 13).

Модель формирования аутигенных минералов-концентраторов Th и PЗЭ в окисно-железистых прослоях. На основании имеющихся данных можно предложить следующий механизм формиро-

вания собственных минералов Th и PЗЭ. В дельтовых и прибрежно-морских условиях формировался осадок, аккумулировавший детритовые минералы: кварц, полевые шпаты и тяжелые минералы, концентрировавшиеся в нижних частях ритмов (турмалин, апатит, хромит, магнетит, циркон), а также продукты коагуляции Ti-содержащего кремний-железистого коллоида (оксигидроксидов железа, лимонита, лейкоксена), выносимого речными водами при выветривании континентальных пород. Коагуляция происходила в результате смешения пресных и соленых вод.

Перекристаллизация первичных окси-гидроксидных осадков при диагенезе привела к образованию тонкозернистых агрегатов гематита, рутила и титанита, рутила и ильменита. При перекристаллизации Th, PЗЭ и другие элементы, адсорбированные на оксигидроксидах железа и геле кремнезема, высвобождались. Последующие процессы привели к дегидратации оксигидроксидов и кремнистого геля и образованию аутигенных минералов, в том числе силикатов Th (торита-торогуммита) и PЗЭ

(алланита). Помимо адсорбированного комплекса, источником Th и U могли служить частично метакристаллизованные минералы, в частности циркон.

Синхронность образования силикатов Th, как минимум, с частью сульфидов Cu, подтверждается 1) обогащением торита Cu, 2) наличием микровключений сульфида Cu в торите.

Содержание P_2O_5 в рядовых рудах Удоканского месторождения, локализованных в осадках сакуканской свиты, составляют 0.1–0.2 мас. % (Гонгальский, 2015), достигая в железистых песчаниках 0.36 мас. % (наши данные для Ункурского месторождения). В случае высоких валовых концентраций P_2O_5 в породе, обогащенной тяжелыми минералами, он, главным образом, сосредоточен в обломочном апатите. Эта особенность химизма осадков, вероятно, и объясняет редкость находок аутигенных РЗЭ фосфатов и незначительную примесь Р в аутигенных силикатах Th.

Заключение

Во вмещающих Удоканское и Ункурское месторождения медистых метапесчаниках сакуканской свиты диагностированы и изучены аутигенные минералы Th (торит-торогуммит) и РЗЭ (алланит, монацит, карбонаты (?)). Их находки приурочены к прослоям, обогащенным магнетитом, гематитом и минералами естественного шлиха исходных песков – апатитом и цирконом. Присутствие в силикате Th включений сульфидов Cu позволяет синхронизировать их образование с формированием первичных сульфидов Cu в стратиформных рудных телах изученных месторождений. Предполагается, что образование минералов Th и РЗЭ связано с высвобождением комплекса элементов, сорбированного на оксигидроксидах железа, отложение которых связано с коагуляцией Ti-содержащего кремнисто-железистого коллоида на геохимическом барьере, возникающем при смешении речных и морских вод в прибрежных условиях.

Авторы благодарны руководству Байкальской горной компании за возможность участвовать в геологоразведочных работах 2010–2012 г. и Э.В. Сокол за ценные замечания. Работа выполнена в рамках бюджетной темы 075-00880-22-00.

Литература

- Абрамов Б.Н. (2004) Благородные металлы в осадочно-метаморфических и интрузивных комплексах пород Кодаро-Удоканской зоны. *Геохимия*, **395**(2), 224–226.
- Абрамов Б.Н. (2006) Особенности распределения благородных металлов в медистых песчаниках Кодаро-Удоканского рудного района. *Литосфера*, (4), 168–174.
- Архангельская В.В., Быков Ю.В., Володин Р.Н. и др. (2004) Удоканское медное и Катугинское редкометалльное месторождения в Читинской области России. Чита, Министерство природных ресурсов России, 520 с.
- Балашов Ю.А. (1976) Геохимия редкоземельных элементов. М., Недра. 267 с.
- Белогуб Е.В., Шиловских В.В., Новоселов К.А. (2018) Минералы-концентраты редкоземельных элементов из филлитов зоны главного центрального надвига в районе Таморского «окна», Восточный Непал. *Минералогия*, **4**(3), 70–81.
- Бережная Н.Г., Бибикина Е.В., Сочава А.В., Кирнозова Т.И., Макаров В.А., Богомолов Е.С. (1988) Изотопный возраст чинейской подсерии удоканской серии Кодаро-Удоканского прогиба. *Доклады Академии наук СССР*, **302**(5), 1209–1212.
- Буфеев Ю.В., Щербакова И.П. (1978) Геологическая карта СССР, масштаб 1:200 000 (О-50-XXXV). Ленинград, ВСЕГЕИ, 123 с.
- Волкова М.Г., Будяк А.Е., Неволько П.А., Брюханова Н.Н., Спиридонов А.М. (2012) Связь черносланцевых толщ с процессами рудообразования в пределах Кодаро-Удоканской структурно-формационной зоны. *Известия СО Секции наук о Земле РАЕН. Геология, поиски и разведка рудных месторождений*, **41**(2), 54–68.
- Володин Р.Н., Савченко А.А., Федотова В.М., Кичигин А.И. (1982) Разработка критериев прогнозирования проявлений медного оруденения в Удоканском рудном районе с целью обоснования направления геологоразведочных работ. Отчет по теме 41-1/5 в 2 томах. М., ЦНИГРИ.
- Габлина И.Ф., Малиновский Ю.М. (2008) Периодичность меденакпления в осадочной оболочке Земли. *Литология и полезные ископаемые*, (2), 155–173.
- Гонгальский Б.И. (2015) Месторождения уникальной металлогенической провинции Северного Забайкалья. М., ВИМС, 248 с.
- Интерпретация геохимических данных. Учебное пособие. Под ред. Е.В. Склярова. М., Интермет Инжиниринг, 2001, 288 с.
- Лазарева Е.В., Жмодик С.М., Добрецов Н.Л., Толстов А.В., Щербов Б.Л., Карманов Н.С., Герасимов Е.Ю., Брянская А.В. (2015) Главные рудообразующие минералы аномально богатых руд месторождения Томтор (Арктическая Сибирь). *Геология и геофизика*, **56**(6), 1080–1115.
- Лурье А.М. (1988) Генезис медистых песчаников и сланцев. М., Наука, 182 с.

- Макеев А.Б., Борисовский С.Е., Красоткина А.О.** (2020) Химический состав и возраст монацита и куларита из титановых руд Пижемского и Ярегского месторождений (Средний и Южный Тиман). *Георесурсы*, **22**(1), 33–31.
- Немеров В.К., Будяк А.Е., Развозжаева Э.А., Макрыгина В.А., Спиридонов А.М.** (2009) Новый взгляд на происхождение медистых песчаников месторождения Удокан. *Известия Сибирского отделения Секции наук о Земле РАН*, **2**(35), 4–17.
- Новоселов К.А., Белогуб Е.В., Котляров В.А., Шиловских В.В.** (2017) Бетехтинит из руд Удоканского месторождения медистых песчаников (Забайкалье, Россия). *Минералогия*, **3**(2), 14–21.
- Подковыров В.Н., Котов А.Б., Ларин А.М., Котова Л.Н., Ковач В.П., Загорная Н.Ю.** (2006) Источники области сноса раннепротерозойских терригенных пород удоканской серии южной части Кодаро-Удоканского прогиба: результаты Sm-Nd изотопно-геохимических исследований. *Доклады Академии наук*, **408**(2), 223–227.
- Покровский Б.Г., Григорьев В.С.** (1995) Новые данные о возрасте и геохимии изотопов удоканской серии, нижний протерозой Восточной Сибири. *Литология и полезные ископаемые*, **3**(3), 273–283.
- Федоровский В.С.** (1972) Стратиграфия нижнего протерозоя хребтов Кодар и Удокан. М., Наука, 130 с.
- Чечёткин В.С., Володин Р.Н., Наркелюн Л.Ф., Трубачев А.И., Быков Ю.В., Маркевич Г.Е.** (1995) Удоканское месторождение медистых песчаников / Месторождения Забайкалья. М., Геоинформмарк, 10–19.
- Чечёткин В.С., Юргенсон Г.А., Наркелюн Л.Ф., Трубачев А.И., Салихов В.С.** (2000) Геология и руды Удоканского месторождения меди (обзор). *Геология и геофизика*, **41**(5), 733–745.
- Шепель Е.В., Аюпова Н.Р., Рассомахин М.А., Хворов П.В.** (2021) Торий-уран-редкоземельная минерализация Угаханского золоторудного месторождения в углеродистых сланцах, Бодайбинский рудный район (Иркутская обл.). *Минералогия*, **7**(3), 78–93.
- Юргенсон Г.А., Абрамов Б.Н.** (2000) Минеральный состав железистых песчаников и источники обломочного материала меденосных отложений удоканской серии. *Записки Российского минералогического общества*, **129** (2), 44–53.
- Belogub E.V., Shilovskikh V.V., Novoselov K.A., Blinov I.A., Filippova K.A.** (2021) Authigenic rhabdophane from brown iron ore of the oxidation zone of the Babaryk massive sulfide occurrence (South Urals): scanning electron microscope (SEM) and electron backscattered diffraction (EBSD) study. *European Journal of Mineralogy*, **33**(5), 605–620.
- Boswell A., Wing B.N., Ferry J.M., Harrison T.M.** (2003) Prograde destruction and formation of monazite and allanite during contact and regional metamorphism of pelites: Petrology and geochronology. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, **145**, 228–250.
- Brown A.C.** (1997) World-class sediment-hosted stratiform copper deposits: Characteristics, genetic concepts and metallogenesis. *Australian Journal of Earth Sciences*, **44**, 317–328.
- Dinali G.S., Root R.A., Amistadi M.K., Chorover J., Lopes G., Guilherme L.R.G.** (2019) Rare earth elements (REE) sorption on soils of contrasting mineralogy and texture. *Environment International*, **128**, 279–291.
- Ferry J.M.** (2000) Patterns of mineral occurrence in metamorphic rocks. *American Mineralogist*, **85**, 1573–1588.
- Gamaletsos P.N., Godelitsas A., Filippidis A., Pontikes Y.** (2019) The rare earth elements potential of GP3Эк bauxite active mines in the light of a sustainable REE demand. *Journal of Sustainable Metallurgy*, **5**(5), 20–47.
- Hartmann B.T., Gaupp R., Oberhaensli R.** (1997) Authigenic rare earth fluorocarbonates (synchiste) in Rotliegend sandstone from the North-German Basin: Constraints for P3Э mobility during diagenesis. *Gaea Heidelberg*, **3**(3), 158.
- Hitzman M., Kirkham R., Broughton D., Thorson J., Selley D.** (2005) The sediment-Hosted Stratiform Copper Ore System. *Economic Geology 100th Anniversary Volume*, 609–642.
- Hitzman M., Selley D., Bull S.** (2010) Formation of sedimentary rock-hosted stratiform copper deposits through Earth history. *Economic Geology*, **105**, 627–639.
- Kohn M.J., Malloy A.M.** (2004) Formation of monazite via prograde metamorphic reactions among common silicates: implications for age determinations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **68**, 101–113.
- Leybourne M.I., Peter J.M., Layton-Matthews D., Volesky J., Boyle D.R.** (2006) Mobility and fractionation of rare earth elements during supergene weathering and gossan formation and chemical modification of massive sulfide gossan. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**, 1097–1112.
- Marino E., González F.J., Kuhn T., Madureira P., Węgorzewski A.V., Mirao, J. Medialdea T., Oeser M., Miguel C., Reyes J.** (2019) Hydrogenetic, diagenetic and hydrothermal processes forming ferromanganese crusts in the Canary island seamounts and their influence in the metal recovery rate with hydrometallurgical methods. *Minerals*, **9**(9), 439.
- Novoselov K., Belogub E., Palenova E., Blinov I.** (2020) Silver minerals in the Unkur sandstone-hosted Cu deposit (Transbaikalia region, Russia). *Neues Jahrbuch für Mineralogie – Abhandlungen*, **196**(3), 221–230.
- Perelló J., Sillitoe R., Yakubchuk A., Valencia V., Comejo P.** (2017) Age and tectonic setting of the Udokan sediment-hosted copper-silver deposit, Transbaikalia, Russia. *Ore Geology Reviews*, **86**, 856–866.
- Piilonen P.C., Rowe R., Poirier G., Grice J.D., McDonald A.M.** (2014) Discreditation of Thorogummite. *The Canadian Mineralogist*, **52**, 769–774.
- Rasmussen B., Buick R., Wayne R., Taylor C.** (1998) Removal of oceanic REE by authigenic precipitation of phosphatic minerals. *Earth and Planetary Science Letters*, **164**, 135–149.

- Sokol E., Kokh S., Kozmenko O., Nekipelova A., Rudmin M., Khvorov P., Artemyev D. (2020) Geochemistry and mineralogy of rare earth elements in high-phosphorus ooidal ironstones: A case study of the Kamysh-Burun deposit (Azov–Black Sea iron Province). *Ore Geology Reviews*, **127**, 103827.
- Taylor S.R., McLennan S.M. (1985) The continental crust: its evolution and composition. Oxford Blackwell Scientific Publications, 312 p.
- Turekian K., Wedepohl K. (1961) Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. *Geological Society of America Bulletin*, **72**, 175–192.
- Zientek M., Chechetkin V., Parks H., Box S., Briggs D., Cossette P., Dolgoplova A., Hayes T., Seltsmann R., Syusyura B., Taylor C., Wintzer N. (2014) Assessment of undiscovered sandstone copper deposits of the Kodar-Udokan area, Russia: Chapter M in Global mineral resource assessment. 134 p.
- Yang J., Torres M., McManus J., Algeo T.J., Haka-la J.A., Verba C. (2017) Controls on rare earth element distributions in ancient organic-rich sedimentary sequences: role of post-depositional diagenesis of phosphorus phases. *Chemical Geology*, **466**, 533–544.
- References**
- Abramov B.N. (2004) [Precious metals in sedimentary-metamorphic rocks and intrusive rock complexes of the Kodar-Udokan zone]. *Geokhimiya [Geochemistry]*, **395**(2), 224–226. (in Russian)
- Abramov B.N. (2006) [Features of distribution of precious metals in copper sandstones of the Kodar-Udokan ore region]. *Litosfera [Lithosphere]*, (4), 168–174. (in Russian)
- Arkhangel'skaya V.V., Bykov Yu.V., Volodin R.N. et al. (2004) [Udokan copper and Katugino rare metals deposits in Chita district of Russia]. Chita, Ministerstvo prirodnikh resursov Rossii, 520 p. (in Russian)
- Balashov Yu.A. (1976) [Geochemistry of rare earth elements]. Moscow, Nedra, 267 p. (in Russian)
- Belogub E.V., Shilovskikh V.V., Novoselov K.A. (2018) [REE minerals of phyllites of the Main Central Thrust of the Tamor window area, Eastern Nepal]. *Mineralogiya [Mineralogy]*, **4**(3), 70–81. (in Russian)
- Belogub E.V., Shilovskikh V.V., Novoselov K.A., Blinov I.A., Filippova K.A. (2021) Authigenic rhabdophane from brown iron ore of the oxidation zone of the Babaryk massive sulfide occurrence (South Urals): scanning electron microscope (SEM) and electron backscattered diffraction (EBSD) study. *European Journal of Mineralogy*, **33**(5), 605–620.
- Berezhnaya N.G., Bibikova E.V., Sochava A.V., Kirnozova T.I., Makarov V.A., Bogomolov E.S. (1988) [Isotope age of China subseries of Udokan series of Kodar-Udokan deflexion]. *Doklady Akademii nauk SSSR [Doklady Academy of Science of the USSR]*, **302**(5), 1209–1212. (in Russian)
- Boswell A., Wing B.N., Ferry J.M., Harrison T.M. (2003) Prograde destruction and formation of monazite and allanite during contact and regional metamorphism of pelites: Petrology and geochronology. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, **145**, 228–250.
- Brown A.C. (1997) World-class sediment-hosted stratiform copper deposits: Characteristics, genetic concepts and metallotects. *Australian Journal of Earth Sciences*, **44**, 317–328
- Bufeev Yu.V., Shsherbakova I.P. (1978). [Geological map of the USSR on a scale of 1:200 000 (O-50-XXXV). Explanation notes]. Leningrad, VSEGEI, 123 p. (in Russian)
- Chechetkin V.S., Volodin R.N., Narkelyun L.F., Trubachev A.I., Bykov Yu.V., Markevich G.E. (1995) [Udokan copper sandstone deposit]. In: *Mestorozhdeniya Zabaikal'ya [Deposits of Transbaikalia]*. Moscow, Geoinformmark, 10–19. (in Russian)
- Chechetkin V.S., Yurgenson G.A., Narkelyun L.F., Trubachev A.I., Salikhov V.S. (2000) [Geology and ores of the Udokan copper deposit: a review]. *Geologiya i geofizika [Geology and Geophysics]*, **41**(5), 733–745. (in Russian)
- Dinali G.S., Root R.A., Amistadi M.K., Chorover J., Lopes G., Guilherme L.R.G. (2019) Rare earth elements (REY) sorption on soils of contrasting mineralogy and texture. *Environment International*, **128**, 279–291.
- Fedorovsky V.S. (1972) [Stratigraphy of the Lower Proterozoic of the Kodar and Udokan ranges]. Moscow, Nauka. 130 p. (in Russian)
- Ferry J. M. (2000) Patterns of mineral occurrence in metamorphic rocks. *American Mineralogist*, **85**, 1573–1588.
- Gablina I.F., Malinovsky Yu.M. (2008) Periodicity of copper accumulation in the Earth's sedimentary shell. *Lithology and Mineral Resources*, (2), 136–153.
- Gamaletsos P.N., Godelitsas A., Filippidis A., Pontikes Y. (2019) The rare earth elements potential of GP3Эк bauxite active mines in the light of a sustainable REE demand. *Journal of Sustainable Metallurgy*, (5), 20–47.
- Gongalsky B.I. (2015) [Deposits of a unique metallogenic province of Northern Transbaikalia]. Moscow, VIMS, 248 p. (in Russian)
- Hartmann B.T., Gaupp R., Oberhaensli R. (1997) Authigenic rare earth fluorocarbonates (synchiste) in Rotliegend sandstone from the North-German Basin: Constraints for P3Э mobility during diagenesis. *Gaea Heidelberg*, (3), 158.
- Hitzman M., Kirkham R., Broughton D., Thorson J., Selley D. (2005) The Sediment-Hosted Stratiform Copper Ore System. *Economic Geology 100th Anniversary Volume*, 609–642.
- Hitzman M., Selley D., Bull S. (2010) Formation of sedimentary rock-hosted stratiform copper deposits through Earth history. *Economic Geology*, **105**, 627–639.
- [Interpretation of geochemical data. Textbook] (2001). Ed. E.V. Sklyarov. Moscow, Internet Engineering, 288 p. (in Russian)

- Kohn M.J., Malloy A.M.** (2004) Formation of monazite via prograde metamorphic reactions among common silicates: implications for age determinations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **68**, 101–113.
- Lazareva E.V., Zhmodik S.M., Dobretsov N.L., Tolstov A.V., Shcherbov B.L., Karmanov N.S., Gerasimov E.Yu., Bryanskaya A.V.** (2015) Main minerals of abnormally high-grade ores of the Tomtor deposit (Arctic Siberia). *Russian Geology and Geophysics*, **56**(6), 844–873.
- Leybourne M.I., Peter J.M., Layton-Matthews D., Volesky J., Boyle D.R.** (2006) Mobility and fractionation of rare earth elements during supergene weathering and gossan formation and chemical modification of massive sulfide gossan. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**, 1097–1112.
- Lur'e A.M.** (1988) [Genesis of copper sandstones]. Moscow, Nauka. 182 p. (in Russian)
- Makeev A.B., Borisovskii S.E., Krasotkina A.O.** (2020) [Chemical composition and age of monazite and kularite from titanium ores of Pizhem and Yarug deposits (Central and South Timan)]. *Georesursy [Georesources]*, **22**(1), 22–31. (in Russian)
- Marino E., González F.J., Kuhn T., Madureira P., Węgorzewski A.V., Mirao, J., Medialdea T., Oeser M., Miguel C., Reyes J.** (2019) Hydrogenetic, diagenetic and hydrothermal processes forming ferromanganese crusts in the Canary island seamounts and their influence in the metal recovery rate with hydrometallurgical methods. *Minerals*, (9), 439.
- Nemerov V.K., Budyak A.E., Razvozhayeva E.A., Makrygina V.A., Spiridonov A.M.** (2009) [A new glance on the origin of copper sandstones from the Udokan deposit]. *Izvestiya Sibirskogo otdeleniya Sektii nauk o Zemle RAEN. [Proceedings of the Siberian Branch of Section of the Earth Sciences of the Russian Academy of Natural Sciences]*, **2**(35), 4–17. (in Russian)
- Novoselov K.A., Belogub E.V., Kotlyarov V.A., Shilovskikh V.V.** (2017) [Betekhtinite from the Udokan sandstone-hosted copper deposit (Transbaikalia, Russia)]. *Mineralogiya [Mineralogy]*, (2), 14–21. (in Russian)
- Novoselov K., Belogub E., Palenova E., Blinov I.** (2020) Silver minerals in the Unkur sandstone-hosted Cu deposit (Transbaikalia region, Russia). *Neues Jahrbuch für Mineralogie – Abhandlungen*, **196**(3), 221–230.
- Perelló J., Sillitoe R., Yakubchuk A., Valencia V., Comejo P.** (2017) Age and tectonic setting of the Udokan sediment-hosted copper-silver deposit, Transbaikalia, Russia. *Ore Geology Reviews*, **86**, 856–866.
- Piilonen P.C., Rowe R., Poirier G., Grice J.D., McDonald A.M.** (2014) Discreditation of Thorogummite. *The Canadian Mineralogist*, **52**, 769–774.
- Podkovyrov V.N., Kotov A.B., Larin A.M., Kotova L.N., Kovach V.P., Zagornaya N.Yu.** (2006) Sources and provenances of the Lower Proterozoic terrigenous rocks of the Udokan Group, Southern Kodaro-Udokan depression: results of Sm-Nd isotopic investigations. *Doklady Earth Sciences*, **408**, 518–522.
- Pokrovsky B.G., Grigoriev V.S.** (1995) [New data on the age and geochemistry of isotopes of the Udokan Group, Lower Proterozoic of Eastern Siberia]. *Litologiya i poleznye iskopaemye [Lithology and Mineral Resources]*, (3), 273–283. (in Russian)
- Rasmussen B., Buick R., Wayne R., Taylor C.** (1998) Removal of oceanic REE by authigenic precipitation of phosphatic minerals. *Earth and Planetary Science Letters*, **164**, 135–149.
- Shepel E.V., Ayupova N.R., Rassomakhin M.A., Khvorov P.V.** (2021) [Thorium, uranium and rare earth mineralization in rocks of the Ugakhan gold deposit, Bodaibo ore region]. *Mineralogiya [Mineralogy]*, **7**(3), 78–93. (in Russian)
- Sokol E., Kokh S., Kozmenko O., Nekipelova A., Rudmin M., Khvorov P., Artemyev D.** (2020) Geochemistry and mineralogy of rare earth elements in high-phosphorus ooidal ironstones: A case study of the Kamysh-Burun deposit (Azov–Black Sea iron Province). *Ore Geology Reviews*, **127**, 103827.
- Taylor S.R., McLennan S.M.** (1985) The continental crust: its evolution and composition. Oxford, Blackwell Scientific Publications. 1985, 312 p.
- Turekian K., Wedepohl K.** (1961) Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. *Geological Society of America Bulletin*, **72**, 175–192.
- Volkova M.G., Budyak A.E., Nevol'ko P.A., Bryukhanova N.N., Spiridonov A.M.** (2012) [Relationship of black shale strata with ore formation processes within the Kodar-Udokan lithostructural zone]. *Izvestiya SO RAN Sektii nauk o Zemle RAEN. Geologiya, poiski i razvedka rudnykh mestorozhdeniy [Proceeding of SB RAS of Section of the Earth Sciences of the Russian Academy of Natural Sciences. Geology, Prospecting and Exploration of Ore Deposits]*, **41**(2), 54–68. (in Russian)
- Volodin R.N., Savchenko A.A., Fedotova V.M., Kichigin A.I.** (1982) [Elaboration of criteria for predicting of occurrences of copper mineralization in the Udokan ore district to substantiate the direction of geological exploration. Report on topic 41-1/5 in 2 volumes]. Moscow, TsNIGRI. (in Russian)
- Yang J., Torres M., McManus J., Algeo T.J., Haka-la J.A., Verba C.** (2017) Controls on rare earth element distributions in ancient organic-rich sedimentary sequences: role of post-depositional diagenesis of phosphorus phases. *Chemical Geology*, **466**, 533–544.
- Yurgenson G.A., Abramov B.N.** (2000) [Mineral composition of ferruginous sandstones and sources of clastic material of copper-bearing sediments of the Udokan Group]. *Zapiski Rossiyskogo mineralogicheskogo obshchestva [Proceedings of the Russian Mineralogical Society]*, **129** (2), 44–53. (in Russian)
- Zientek M., Chechetkin V., Parks H., Box S., Briggs D., Cossette P., Dolgoplova A., Hayes T., Seltsmann R., Syusyura B., Taylor C., Wintzer N.** (2014) Assessment of undiscovered sandstone copper deposits of the Kodar-Udokan area, Russia: Chapter M in Global mineral resource assessment. 134 p.