УДК 549.752.757(235.47)

DOI: 10.37102/0869-7698_2021_221_01_01

Е.В. ПЕРЕВОЗНИКОВА, В.Т. КАЗАЧЕНКО

Первая находка природного ванадата редкоземельных элементов в России

Уэйкфилдит-(Се), монацит-(Се), ксенотим-(Ү), рабдофан-(Се), рабдофан-(Ү), тенгерит-(Ү) и бастнезит-(Се) обнаружены в яимах (контактово-метаморфизованных металлоносных осадках) триасовой кремневой формации Сихотэ-Алиня. Уэйкфилдит-(Се), так же как гетит, лимонит, вернадит, романешит, баритоцелестин, целестин, пироморфит, англезит, плюмбогуммит-гинсдалит и др., выполняет полости экзогенного выщелачивания. Он образовался в результате переотложения в пустотах V и REE, высвобождавшихся в процессе экзогенного разложения ранних V-содержащих минералов и замещения эндогенного монацита рабдофаном и бастнезитом.

Ключевые слова: уэйкфилдит-(Ce), редкоземельная минерализация, экзогенные минералы, контактовый метаморфизм, яшмы, метаморфизованные металлоносные осадки, триас, Сихотэ-Алинь.

The first find of natural vanadate of REE in Russia. E.V. PEREVOZNIKOVA, V.T. KAZACHENKO (Far East Geological Institute, FEB RAS, Vladivostok).

Wakefieldite-(Ce), monazite-(Ce), xenotime-(Y), rhabdophane-(Ce), rhabdophane-(Y), tengerite-(Y) and bastnesite-(Ce) were found in jaspers (contact-metamorphosed metalliferous sediments) of the Triassic chert formation of Sikhote-Alin. Wakefieldite-(Ce), as well as goethite, limonite, vernadite, romaneshite, barytocelestine, celestine, pyromorphite, anglesite, plumbohummite-ginsdalite, etc., fills the cavities of endogenous leaching. It was formed as a result of the re-deposition in the voids of V and REE, which released during the exogenous decomposition of early V-containing minerals and the replacement of endogenous monazite of rhabdophane and bastnesite.

Key words: wakefieldite-(Ce), rare-earth mineralization, exogenous minerals, contact metamorphism, jaspers, metamorphosed metalliferous sediments, Triassic, Sikhote-Alin.

Введение

Известно единственное природное соединение ванадия и редкоземельных элементов – (REE,Y)(VO₄) под названием уэйкфилдит. Существует четыре разновидности этого минерала: уэйкфилдит-(La), уэйкфилдит-(Ce), уэйкфилдит-(Nd) и уэйкфилдит-(Y). Уэйкфилдит, чрезвычайно редкий в природе ванадат, обнаружен в яшмах триасовой кремневой формации Сихотэ-Алиня (на Широкопаднинской площади Ольгинского рудного района) вместе с другими минералами редкоземельных элементов. Он встречается в виде редких рассеянных зерен микронной размерности, вследствие чего его диагностика была выполнена оптическим методом и заверена результатами определения химического состава на рентгеноспектральном микроанализаторе. Согласно оптическим свойствам и составу этот минерал представляет собой уэйкфилдит-(Ce). Целью исследований являлось получение новых сведений о химическом составе, ассоциациях и происхождении этого минерала.

^{*}ПЕРЕВОЗНИКОВА Елена Валериевна – кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, КАЗАЧЕНКО Валентин Тимофеевич – доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник (Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток). *E-mail: elenavalper@yandex.ru

Триасовая кремневая формация известна в Сихотэ-Алине в виде крупных блоков в осадочных породах юрского и раннемелового олистостромовых комплексов Самаркинского (и его аналога – Наданьхада-Бикинского) и Таухинского террейнов (рис. 1) соответственно. Она сложена кремнями, кремневыми аргиллитами, аргиллитами и алевроаргиллитами [2]. Нижняя часть формации представлена «глинисто-кремнистой» толщей [6] (оленек-средний анизий), обогащенной прослоями углеродистых разностей кремнистых и кремнисто-глинистых пород и перекрытой «кремневой» толщей светло-серых плитчатых кремней (верхний анизий–норий). На Широкопаднинской площади в основании кремневой толщи присутствуют стратифицированные линзовидные и пластовые тела яшм



Рис. 1. Положение изученных объектов в Сихотэ-Алине. Тектоническая основа по А.И. Ханчуку [3], с небольшими изменениями: *1* – ХН – Ханкайский массив, БР – Буреинский массив; *2* – юрские террейны (фрагменты аккреционных призм): СМ – Самаркинский, НБ – Наданьхада-Бикинский; *3* – калиновские габброиды (девон?); *4* – Окраинско-Сергеевский террейн (СР) и его фрагменты, включенные в структуры юрской аккреционной призмы и испытавшие вместе с ними цикл син- и постаккреционных преобразований; *5*, *6* – раннемеловые террейны-фрагменты: *5* – неокомовской аккреционной призмы (ТУ – Таухинский); *6* – приконтинентального спредингового турбидитового бассейна (ЖР – Журавлевско-Амурский); *7* – баррем-альбской островодужной системы (КМ – Кемский); *8* – альбской аккреционной призмы (КС – Киселевско-Маноминский); *9* – левые сдвиги, в том числе: КК – Куканский, АР – Арсеньевский, МФА – Мишань-Фушуньский (Алчанский), ЦСА – Центральный Сихотэ-Алинский, ФР – Фурмановский; *10* – надвиги; *11* – изученные площади с выходами триасовых контактово-метаморфизованных металлоносных осадков: *1* – Широкопаднинская площадь, *2* – Мокрушинская площадь, *3* – Высокогорская площадь, *4* – Садовая площадь, *5* – Горная площадь

(верхний анизий-ладинский ярус) мощностью более 3 м, кремнистородохрозитовых, марганцево-силикатных (сложенных силикатами Mn), спессартин-кварцевых и силикатно-магнетитовых пород и руд, представляющих собой контактово-метаморфизованные металлоносные осадки [6]. Эти породы образуют единую рудоносную пачку (рис. 2) или сменяют друг друга по простиранию. На поверхности они маркируют выходы смятого в складки горизонта (рис. 3). Широкопаднинская площадь расположена в пределах контактового ореола Владимир-



Рис. 2. Характер залегания и строение рудоносной пачки на Широкопаднинской площади Ольгинского района (рудопроявление 19) [4], с дополнениями и изменениями: *1* – почвенно-растительный слой; *2* – делювий; *3* – кремнисто-глинистые породы; *4* – яшмы; *5* – марганцево-силикатные породы; *6* – силикатно-магнетитовые руды

ского батолита позднемелового возраста, выступом которого в ее пределах является Широкопаднинский гранитоидный массив (рис. 3).



Рис. 3. Схема геологического строения Широкопаднинской площади [6] с изменениями и дополнениями: 1 – четвертичные отложения; 2 – вулканиты Восточно-Сихотэ-Алинского вулканогенного пояса; 3 – песчаниковая толща (K_1 ?); 4 – пелит-алевролитовая толща с горизонтами туффитов, кремнистых пород и песчаников ($J_{2,3}$); 5 – глинисто-кремнистые отложения среднего–позднего триаса; 6 – карбон-пермские кремнисто-глинистые отложения и рифовые известняки; 7 – граниты Владимирского (a) и Широкопаднинского (δ) массивов (поздний мел–палеоген); 8 – рудоносная пачка (марганцево-силикатные породы, силикатно-магнетитовые руды, яшмы): a – установленное местоположение, δ – предполагаемое; 9 – разрывные нарушения; 10 – установленные выходы марганцево-силикатных пород. Цифры на рисунке – номера рудопроявлений [6]

Методика аналитических исследований

Отбор проб для аналитических исследований производился штуфным методом. Определение содержаний второстепенных элементов в яшмах (табл. 1) выполнено

Таблица 1

H
, I /
E)
ШГ
₽-€
TO
CE
H,
рей
ldəj
Й
CKI
НИ
aya
Ē
3H0
рай
2
(HO
БУЛ
010
CKC
НИЛ
1 I PI
0
(ITI)
10
Ē
сОЙ
HCF
ИΗ)
пад
OK0
М
Ξ
IAX
Í
B 9
EE
A R
Yı
ς,
ни
жа
aep
S

											Η̈́	о дэмс	разца											
THOMOLO	1	2	3	4	5	9	7	8	6	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
>	11,03	5,65	20,55	11,82	10,00	34,52	11,22	11,96	15,34	14,16	19,90	9,75	2,26	16,84	11,68	101,89	5,79	10,28	12,95	9,64	14,05	17,54	13,78	18,38
Υ	6,92	1,95	4,88	3,13	3,26	3,38	2,72	3,21	3,02	2,79	2,90	4,03	1,60	3,46	8,29	4,96	0,92	1,96	2,37	1,67	3,40	7,41	3,54	1,81
La	6,43	2,54	4,70	4,87	3,57	4,55	4,10	7,16	9,10	3,35	5,54	4,10	0,67	6,24	9,16	13,64	1,48	5,90	4,27	2,67	6,51	10,26	4,58	2,59
Ce	12,90	5,48	15,43	13,23	9,45	12,81	9,59	16,03	12,69	9,30	10,51	16,93	1,20	14,40	17,39	30,57	4,64	8,62	9,98	6,25	14,28	27,82	19,50	6,41
\mathbf{Pr}	1,59	0,58	1,14	1,21	1,01	1,17	0,98	1,88	1,87	0,86	1,46	1, 14	0,16	1,56	2,40	3,13	0,38	1,21	0,98	0,67	1,68	2,70	1,43	0,69
PN	6,86	2,37	4,67	4,94	4,19	4,76	3,87	7,49	6,70	3,47	5,77	4,81	0,66	5,96	9,97	11,29	1,49	4,31	3,84	2,65	6,50	10,55	5,65	2,62
Sm	1,41	0,47	0,96	0,96	0,90	0,96	0,74	1,47	1,16	0,70	1,10	1,06	0,17	1,18	2,14	2,00	0,30	0,75	0,73	0,51	1,30	2,20	1,18	0,51
Eu	0,28	0,10	0,21	0,23	0,18	0,21	0,16	0,27	0,21	0,15	0,22	0,26	0,06	0,22	0,46	0,37	0,08	0,14	0,14	0,11	0,24	0,45	0,22	0,08
Gd	1,72	0,56	1,25	1,21	1,09	1,22	0,91	1,57	1,26	0,88	1,18	1,44	0,28	1,37	2,55	2,28	0,36	0,83	0,89	0,61	1,43	2,55	1,65	0,56
Tb	0, 19	0,06	0,13	0,12	0,12	0,13	0,10	0,15	0,13	0,10	0,13	0,15	0,04	0,15	0,31	0,23	0,04	0,09	0,09	0,07	0,15	0,28	0,13	0,07
Dy	1,13	0,36	0,85	0,63	0,66	0,71	0,57	0,82	0,71	0,57	0,73	0,83	0,28	0,75	1,68	1,17	0,22	0,44	0,47	0,36	0,79	1,40	0,68	0,38
Но	0,24	0,07	0,17	0,12	0,13	0,13	0,11	0,15	0,13	0,11	0,13	0,15	0,05	0,14	0,31	0,22	0,04	0,08	0,09	0,07	0, 14	0,27	0,12	0,07
Er	0,67	0,21	0,52	0,33	0,34	0,36	0,28	0,39	0,35	0,30	0,36	0,42	0,13	0,37	0,84	0,67	0,12	0,22	0,25	0,19	0,40	0,70	0,34	0,19
Tm	0,09	0,03	0,08	0,05	0,04	0,05	0,03	0,05	0,05	0,04	0,05	0,06	0,02	0,05	0,11	0,10	0,02	0,03	0,03	0,03	0,05	0,09	0,04	0,03
Yb	0,59	0,18	0,50	0,33	0,31	0,32	0,23	0,32	0,32	0,27	0,32	0,36	0,10	0,33	0,64	0,69	0,11	0,20	0,21	0,17	0,34	0,61	0,33	0,16
Lu	0,09	0,03	0,07	0,05	0,04	0,05	0,03	0,04	0,05	0,04	0,05	0,05	0,01	0,05	0,09	0,11	0,02	0,03	0,03	0,02	0,05	0,09	0,05	0,02
Примеч	ание. А	нализь	І выпол	нены в	ТИАЦ	ИТиГ м	етодом	Macc-cI	тектром	тетрии с	с индук	тивно с	звязанн	юй пла	змой на	прибор	e ICP-l	MS Elar	1 DRC I	I Perki	n Elmei	r (CIIIA). Анал	ИЛИКИ

Д.В. Авдеев, Л.С. Боковенко.

Таблица 2

Химический состав экзогенных редкоземельных и ванадийсодержащих минералов, а также эндогенного монацита из триасовых яшм Широкопаднинской площади, масс.%

Формула	$(Ce_{0,64}Nd_{0,18}La_{0,14}Ca_{0,04})_{1,00}(VO_4)_{0,65}(PO_4)_{0,35}$	$(Ce_{0,65}Nd_{0,18}La_{0,14}Ca_{0,04})_{1,01}(VO_4)_{0,99}$	$(Ce_{0,46}La_{0,29}Nd_{0,17}Pr_{0,05}Ca_{0,02})_{0,99}(PO_{4})_{1,01}$	$\begin{array}{c} (Ce_{0,_{48}}Nd_{0,18}La_{0,16}Gd_{0,03}Sm_{0,02}\\ Ca_{0,05}Th_{0,07})_{0,99}(PO_{4})_{1,01} \end{array}$	$\begin{array}{c} (Ce_{0,41}Nd_{0,19}La_{0,18}Gd_{0,03}Sm_{0,02}Y_{0,05}Th_{0,06}\\ Ca_{0,02}_{0,96}(PQ_{-1)_{1,04}}*H_{2}O\end{array}$	$(Ce_{0,36}Ca_{0,32}La_{0,21}Nd_{0,14})_{1,03}(PO_{4})_{0,97}^{*}H_2O$	$(Ce_{0,39}La_{0,26}Nd_{0,18}Ca_{0,11}Th_{0,03})_{0,97}(PO_4)_{1,03}{}^{*}H_2O$	$(Y_{0,78}Dy_{0,07}Gd_{0,04}Yb_{0,03})_{0,92}(PO_4)_{1,08}\ ^{*}H_2O$	$(Y_{1,71}Dy_{0,16}Gd_{0,07}Fe_{0,06})_{2,00}$ (CO $_{3}J_{3}*3H_{2}O$	$(Y_{1,60}Dy_{0,16}Gd_{0,10}Yb_{0,10}Pb_{0,04})_{2,00}(CO_3)_3*3H_2O$	$(Y_{1,46}Dy_{0,17}Gd_{0,16}Zr_{0,18}Th_{0,03})_{2,00} (CO_3)_3*3H_2O$	$\mathrm{Sr}_{1,02}(\mathrm{SO}_4)_{0.98}$	$\frac{(P_{0,70}Ca_{0,17}Sr_{0,11}Fe_{0,08}Ce_{0,03})}{{}_{1,09}(Al_{2,69}Si_{0,30})_{2,99}(PO_{4})_{1,43}(SO_{4})_{0,49}(OH)_{6}}$	$ \begin{array}{l} (Pb_{1,02}Sr_{0,07})_{1,09}(Fe_{2,02}Al_{1,03})_{3,05} \\ (PO_{4})_{1,06}(SO_{4})_{0,80}(OH)_{6} \end{array} $	$(Ba_{0,80}Ca_{0,04}Sr_{0,14})_{0,98}(SO_4)_{1,02}$	$\begin{array}{c} Pb_{1,01}(Fe_{2,68}AI_{0,53})_{3,21}(PO_{4})_{0,98}\\ (SO_{4})_{0,86}(OH)_{6}\end{array}$	 3 – 3,40 SiO₂. Минералы: уэйкфилдит-(Ce) железо трехвалентное. 15 – баритопелестин.
вммүЭ	99,20	100,43	101,29	99,57	100,20	98,66	99,10	97,22	99,46	99,57	101,18	97,85	100,55	99,56	100,07	66,66) ZrO ₂ , 1 коркит.
**0 ⁷ H					7,20	8,06	7,42	8,42	12,62	11,92	12,37		9,48	10,06		8,24	– 5,00 лт. 14 –
CO_2^*									30,80	29,70	30,26						² O ₃ , 11
^г ОЧL				7,66	6,10		2,70				1,82						.64 УЪ плюмб
$D\lambda^{3}O^{3}$								6,14	6,98	6,81	7,40						10 – 4 лалит-
€q ⁵ O ³				2,15	2,06			3,42	2,79	4,04	6,44						7b ₂ O ₃ , - гинс
^{\$} O ⁷ PN	12,62	11,94	12,43	12,83	12,55	9,64	12,75										2,53 У ин. 13-
Ce ₂ O ₃	42,28	42,40	33,16	33,10	26,98	26,39	26,17						0,95				0 ₃ , 8 – - пелест
La_2O_3	9,22	9,01	20,50	10,64	11,47	15,38	17,13										,58 Sm 11), 12 -
PbO										1,94			29,56	34,51		34,62	у, 5 – 1 рит (9–
$\mathbf{Y}_2\mathbf{O}_3$					2,41			40,92	45,04	40,52	37,89						4 Sm ₂ C). TeHTe
SrO												56,14	2,07	1,17	6,43		4 – 1,8 1-(Y) (8
FeO									1,23				1,16	24,74		32,69	Pr_2O_3 , aблофа
V_2O_5	24,17	36,27															o, 3,59 5-7). pi
CaO	0,94	0,81	0,42	1,25	0,49	8,10	2,64						1,76		0,87		ме тог (Се) (
${}^{\rm SO}_{3}$												41,71	7,34	9,70	35,89	9,79	3, кро 5лофан
Al ₂ O ₃													25,79	7,97		4,11	нализе . 4), раб
P_2O_5	9,97		31,19	30,10	29,36	31,09	30,29	35,79					19,04	11,41		10,54	1я. В а. (Ce)(3
BaO															56,88		имечані онацит-
образца Номер	1	7	3	4	5	9	7	~	6	10	11	12	13	14	15	16	Пр (1.2). м

16 – коркит, железо трехвалентное. Одна звездочка и две звездочки – нормативные содержания, рассчитанные исходя из числа атомов С и Н в теоретических формулах соответственно.

Таблица 3

~
ت
Ð,
12
1
Ľ,
Ħ
6
Ξ
E
E
1
6
¥.
Ĕ
Ξ
5
6
5
¥
8
I
Ξ
Σ
Ξ
E
÷.
8
5
ž
ž
ā
E
2
-
m
Ĕ
ಹ
5
Ĕ
Σ
×
3
Ξ
E
2
0
5
Э
-
5
5
ŏ
.2
ž
5
Ċ
ē
h
=
~
ММ
Хим

	-	1	- 1			_	_	_			r	<u> </u>	r		r	r	<u> </u>	-	_	1
Формула Бормула	$(\mathbf{r}^{\mathbf{c}}_{0,7 },\mathbf{n}_{0,30},\mathbf{l}_{0,0 },\mathbf{v}_{0,02},\mathbf{n}_{0,97},0_{99},\mathbf{O}_{3},\mathbf{r}_{1,0 },\mathbf{r}_{1,0},\mathbf{r}_{1,0,1},\mathbf{v}_{1,0,2},\mathbf{n}_{1,0,1},\mathbf{r}_{1,0,$	$(11_0,99_{-0,01})O_2$ (7+S+Hf)S;O	$(\mathbf{Zr}_{0,89}\mathbf{Sr}_{0,04}\mathbf{HI}_{0,01})_{0,94}\mathbf{S1}_{1,06}\mathbf{U}_{3,59}$	$\mathbf{A}\mathbf{u}_{1,00}$	$Sb_{2,00}S_{3,00}$	$Zn_{0,95}S_{1,05}$	$Mo_{1,12}S_{1,88}$	$\mathrm{Fe}_{0,98}(S_{1,94}As_{0,08})_{2,02}$	$(Fe_{0,93}Ni_{0,06})_{0,99}S_{201}$	$Ag_{1,99}S_{1,01}$	$Pb_{4,09}(Co_{0,03}Fe_{1,02})_{1,05}Sb_{5,59}S_{14,27}$	${\rm Fe}_{0,96}{\rm Ni}_{1,08}{\rm S}_{1,96}$	$(Ni_{0,72}Co_{0,22}Fe_{0,05})_{0,99}(Sb_{0,59}A_{S_{0,42}})_{1,01}S_{1,00}$	$(Ni_{0,97}Co_{0,05})_{1,02}(~Sb_{0,86}As_{0,15})_{1,01}S_{0,97}$	$(\mathrm{Co}_{0,87}\mathrm{Ni}_{0,07}\mathrm{Fe}_{0,09})_{1,03}(\mathrm{As}_{0,88}\mathrm{S}_{1,09})_{1,97}$	$(Co_{0,67}Ni_{0,28}Fe_{0,09})_{1,04}As_{0,98}S_{0,98}$	$Ni_{1,09}(As_{0,84}Sb_{0,10})_{0,94}S_{0,97}$	$\mathrm{Ni}_{1,02}(\mathrm{As}_{0,86}\mathrm{Sb}_{0,12})_{0,98}$	$(Ni_{1,02}Co_{0,01})_{1,03}(As_{0,91}Sb_{0,02}S_{0,04})_{0,97}$	
Минерал	Рутип	I Turneou	Циркон	Золото	Стибнит	Сфалерит	Молибденит	Пирит	Пирит	Сульфид Ag	Джемсонит	Бравоит	Ульманнит	Ульманнит	Кобальтин	Кобальтин	Герсдорфит	Никелин	Никелин	
сумма	97.76	100.33	100,33	99,64	97,45	99,34	98,16	102,17	100,28	101,13	99,14	100,47	101,39	100,70	98,36	99,04	100,41	100,04	100, 14	
Ъb											41,08									
Au				99,64																
HfO ₂		1 52	1,25																	
Sb					69,82						33,06		42,51	50,78			7,01	10,39	1,88	
Ag										87,85										
SrO		101	2,21																	
As								2,58					18,29	5,39	40,32	43,32	37,10	46,29	51,10	
Мо							63,09													
ZrO_2		60.03	00,95																	
Zn						64,43														
ïŻ									2,86			35,44	24,46	28,03	2,48	9,75	37,90	43,36	45,50	
Co													7,40	1,37	31,16	24,07			0,60	
Fe 32.10*	. 61,00							33,41	43,62		2,77	30,03	1,67		3,19	3,16				
MnO	17,71																			1
°Ο ^ζ Λ	0,74 1 19																			
TiO ₂	00,00 96.57	10.00																		
s					27,63	34,91	35,07	66,18	53,80	13,28	22,23	35,00	7,06	15,13	21,21	18,74	18,40		1,06	
SiO ₂		35.66	00,00																	eO.
	_		\neg							_				_					-	*

в Хабаровском инновационно-аналитическом центре ИТИГ ДВО РАН методом массспектрометрии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре ICP-MS Elan DRC II PerkinElmer (США). Особенностью методики являлось кислотное разложение проб в микроволновом поле.

Диагностика минералов производилась оптическими методами с использованием поляризационных микроскопов и заверялась определением их химического состава на рентгеноспектральном микроанализаторе. Анализы минералов (в аншлифах) (табл. 2, 3) выполнены в ДВГИ ДВО РАН на микроанализаторе JXA8100 с тремя волновыми спектрометрами и энергодисперсионным спектрометром INCAx-sight. Для обеспечения электропроводимости использовалось графитовое напыление.

Результаты исследований

Яшмы Широкопаднинской площади представляют собой радиоляриты, или глинисто-кремнистые породы с остатками радиолярий, содержащие альбит, биотит и гидрослюду. Характерным минералом является также калиевый полевой шпат, слагающий мелкие (0.n мм) гнезда и маломощные прожилковидные зонки и обычно содержащий небольшое (первые масс.%) количество Ва. Яшмы имеют главным образом ярко-красную окраску, обусловленную присутствием многочисленных рассеянных кристаллов обогащенного титаном (иногда кобальтом или ванадием) гематита микронной размерности в кремнистом или глинисто-кремнистом матриксе. В виде мельчайших рассеянных выделений присутствуют акцессорные рутил, титанит, апатит, барит, касситерит, циркон, торианит и таусонит SrTiO,. Рутил, как правило, обогащен V (табл. 3). В барите присутствует примесь Sr, а циркон представлен Sr- и Hf-содержащей разновидностью. В яшмах наблюдаются единичные маломощные прослои, почти не содержащие гематита, но обогащенные биотитом. В таких прослоях иногда встречаются ульманнит, кобальтин, герсдорфит, никелин, бравоит и другие минералы. Минералы Ni и Co слагают отдельные кристаллы или их агрегаты в центральных и (или) периферических частях относительно крупных округлых биотитовых выделений (рис. 4, a, δ). Они вместе с биотитом образовались при контактовом метаморфизме протолитов, предположительно за счет обогащенных Ni, Co и Fe глинистых микростяжений. В ульманните присутствует переменное количество Со и Аѕ. Встречаются богатые этими элементами разновидности (до 0,36 и 0,42 ф.е. соответственно). Кобальтин обогащен герсдорфитовым миналом (до 28 мол.%). Никелин содержит до 14 мол.% брейтгауптитового минала и незначительную примесь Со и S.

Наиболее распространенными эндогенными минералами редкоземельных элементов в яшмах Широкопаднинской площади являются монацит-(Ce) и ксенотим-(Y). В монаците-(Ce), слагающем мелкие рассеянные в породе зерна или включения в апатите, из других редкоземельных элементов значительные концентрации образуют La, Nd и (иногда) Th (табл. 2). В некоторых случаях в виде небольшой примеси в анализах отмечаются Pr, Gd и Sm. В результате экзогенных процессов монацит и ксенотим иногда полностью или частично замещены рабдофаном-(Ce), рабдофаном-(Y), тенгеритом-(Y) или бастнезитом-(Ce). Рабдофан-(Ce) обогащен легкими REE (табл. 2). В существенном количестве наряду с Ce он содержит La и Nd, иногда Ca, Y или Th. В виде небольшой примеси обычно присутствуют Sm и Gd. Рабдофан-(Y) в проходящем свете прозрачный, спайность не отмечалась. Этот минерал образует шестоватые кристаллы, имеющие в поперечных сечени-ях шестиугольную форму. Тенгерит-(Y) из триасовых яшм Широкопаднинской площади тоже содержит Dy, Gd и, иногда, Yb, Zr или Pb (табл. 2). Содержания других REE в нем ниже уровня чувствительности рентгеноспектрального микроанализатора и в анализах отсутствуют. Бастнезит (Ce_{0.6}La_{0.31}Nd_{0.09})_{1.00}(CO₃)F_{0.50}(OH)_{0.50} слагает зернистые агрегаты.

Яшмы нередко рассечены системами минерализованных трещин, вдоль которых красная окраска сменяется на зеленовато-светло-серую вследствие неравномерного



Рис. 4. Никель-кобальтовая минерализация в яшмах Широкопаднинской площади:

а: 1 – биотит, 2 – ульманнит, 4 – гематит, 5 – кварц;

б: 1 – биотит, 3 – кобальтин, 4 – гематит, 5 – кварц

«восстановления» пород. В таких участках гематит и гидрослюда замещены хлоритом или (гораздо реже) хлоритом и биотитом, а вместо рутила или наряду с ним присутствуют ильменит или пирофанит. Встречаются безжелезистый сфалерит, стибнит, галенит, халькопирит, мышьяковистый или Ni-содержащий пирит и другие минералы. Ильменит представлен V-содержащей богатой Mn разновидностью (табл. 3). Обнаружены также самородные золото и серебро, самородный Au-содержащий никель, соединение Ni₃Au [7], сульфид серебра, молибденит, буланжерит, самородные элементы и интерметаллические соединения, приуроченные к порам и микротрещинкам с органическим веществом. Кроме того, характерны многочисленные кварц-мусковит-хлоритовые прожилки, содержащие, так же как и измененные породы, органическое вещество, самородные элементы, интерметаллические и другие соединения многих, в том числе и благородных металлов. Присутствие минеральных форм различных предельно восстановленных металлов обусловлено влиянием органического вещества «глинисто-кремнистой» толщи. Оно связано с удалением из углеродистых пород при нагревании наиболее летучих компонентов, в первую очередь плохо связанной воды и углеводородов, и возникновению, таким образом, некоторого объема обогащенного металлами флюида с высоко- и ультравосстановительными способностями, мигрировавшего по трещинам в другие породы. Источником благородных и других металлов являлось органическое вещество «глинисто-кремнистой» толщи [7].

В яшмах встречаются участки повышенной трещиноватости, в пределах которых породы почти нацело сложены кварцем и содержат многочисленные, иногда частично минерализованные каверны, маркирующие положение ранее присутствовавших, но подвергшихся экзогенному замещению или выщелачиванию зерен и кристаллов минералов. Отдельные каверны заполнены гетитом, лимонитом, вернадитом, романешитом,





Рис. 5. Полости экзогенного выщелачивания с целестином (а) и уэйкфилдитом (б) в яшмах Широкопаднинской площади. а: 1 – биотит, 2 – целестин, 3 – гематит, 4 – кварц, 5 – каверны; б: 1 – уэйкфилдит, 2 – кварц, 3 – каверны

б

баритоцелестином, целестином (рис. 5, *a*), пироморфитом, англезитом, плюмбогуммитомгинсдалитом, стибиоконитом или теноритом. Изредка встречаются и другие минералы экзогенного происхождения.

Целестин и баритоцелестин слагают кристаллы и агрегаты из кристаллов в полостях экзогенного выщелачивания (рис. 5, *a*). Баритоцелестин содержит до 6,43 масс.% SrO и незначительную изоморфную примесь кальция. Плюмбогуммит-гинсдалит в виде бесформенных выделений присутствует в полостях экзогенного выщелачивания. Этот минерал представлен очень редкой разновидностью, относящейся к изоморфному ряду $PbAl_3(PO_4)_2(OH)_6 - PbAl_3(PO_4)(SO_4)(OH)_6$ с практически равными содержаниями плюмбогуммитового и гинсдалитового миналов. Кроме того, в этом минерале в существенном количестве присутствуют крандаллитовый и гоязитовый миналы (вследствие замещения части свинца кальцием и стронцием соответственно), а также незначительная изоморфная примесь Fe и Ce. Коркит в яшмах Широкопаднинской площади относится к редкой разновидности, содержащей до 34 мол.% гинсдалитового и небольшое количество гоязитового миналов.

Ванадат REE встречается в яшмах реже других редкоземельных минералов. Он присутствует в виде мелких бесформенных выделений (рис. 5, δ) и обычно приурочен к кавернозным участкам, что наводит на мысль об образовании этого минерала в результате частичного переотложения в пустотах ранее выщелоченных при экзогенных процессах V и REE. В проходящем свете этот минерал почти непрозрачен и обладает коричневой окраской. В отраженном свете он характеризуется низкой отражательной способностью и отчетливым плеохроизмом – от бледно-желтого до голубовато-серого, с сильными красными внутренними рефлексами. По результатам изучения химического состава этот ванадат является богатой Се разновидностью уэйкфилдита – уэйкфилдитом-(Ce). Из других REE в этом минерале рентгеноспектральным микроанализатором фиксируются только Nd и La. Встречается необычная обогащенная P разновидность (табл. 2).

Обсуждение результатов исследований

Уэйкфилдит – чрезвычайно редкий в природе и слабо изученный минерал. Будучи устойчивым в широком интервале Р-Т условий – от условий осадконакопления до условий средних ступеней метаморфизма, он является эффективным концентратором REE в окислительных геологических обстановках [28]. В большинстве случаев уэйкфилдит имеет экзогенное или метаморфогенное происхождение. Так, экзогенное происхождение имеет впервые описанный в качестве нового минерала (кусуита) уэйкфилдит-(Се) из месторождения Кусу, Заир [13], представленный богатой Рb разновидностью. Он был обнаружен в зоне окисления в окремнелых известняках вместе с экзогенными ванадинитом, азуритом, брекенбушитом, халькокитом, хризоколлой, купритом, десклоизитом, диоптазом, гейитом, малахитом, моттрамитом, планчеитом и другими минералами и позднее был переименован в уэйкфилдит-(Се) [14]. Гипергенное происхождение имеет также уэйкфилдит-(Y), обнаруженный в зонах гипергенеза ванадиеносных углеродисто-кремнисто-глинистых сланцев Западного Каратау вместе с большой группой других экзогенных минералов [1]. Известны находки уэйкфилдита-(Nd), образовавшегося в условиях пренит-пумпеллиитовой фации метаморфизма [23], и уэйкфилдита-(Се), возникшего в при регрессивном метаморфизме в условиях зеленосланцевой фации [28].

Значительная доля находок уэйкфилдита связана с осадочными в разной степени метаморфизованными обогащенными V марганцевыми, железомарганцевыми и железными рудами, а также с ванадиеносными и ураноносными сланцами, присутствующими, в частности, в составе кремневых и черносланцевых формаций. Примерами являются железомарганцевое месторождение Glucksstern, Gottlob hill, Friedrichroda, Thuringia, Germany [30], железомарганцевое месторождение Arase, Kochi Prefecture, Japan [23], марганцевое





Рис. 6. REE спектры марганцево-силикатных пород и некоторых минералов Горной (*a*) и Широкопаднинской (δ) площадей. 1 – монацит, 2 – алланит, 3 – торнебемит, 4 – бастнезит. Спектры марганцево-силикатных пород и исходные данные для спектров минералов, кроме бастнезит-(La) (неопубликованные данные), заимствованы из более ранней работы авторов [5].

Здесь и ниже для построения эталонных спектров использованы геохимические данные [26] (для ОІВ и МОRB); [21] (для IAB); [22] и [31] (для примитивной мантии); [24] (для деплетированной мантии). Для нормирования содержаний REE в марганцево-силикатных породах и минералах по хондритам использованы данные Н. Эвенсена [15]

месторождение Ilfeld, Harz [16], марганцевое месторождение Praborna (Aosta Valley, Western Italian Alps) [28], ванадиеносные углеродисто-кремнисто-глинистые сланцы Западного Каратау [1] и др. Уэйкфилдит-(Се) известен также в цеолитсодержащих жилах, присутствующих в порфиритовых трахитах, Osoyoos Mining Division, Yellow Lake, British Columbia (Канада) [17], в восстановленных участках песчаников Gamrie Bay, Banffshire, Шотландия [29], пегматитах Kobokobo, Sud-Kivu (Демократическая республика Конго) [13,14], мраморах площади Tulul Al Hamman [18] (Иордания), диопсид-титанитовых прожилках Arkaroola, Flinders Range, South Australia [11] и в других местах.

По геологической позиции уэйкфилдит из яшм Широкопаднинской площади, тесно ассоциирующих с марганцево-силикатными породами, силикатно-магнетитовыми рудами и углеродистыми кремнистыми и глинисто-кремнистыми породами и содержащих от 2,26 до 101,89 г/т V (табл. 1), наиболее близок к этому минералу из осадочных в разной степени метаморфизованных марганцевых, железомарганцевых и железных руд и углеродистых сланцев кремневых и черносланцевых формаций. Уэйкфилдит-(Се) в яшмах Широкопаднинской площади встречается вместе с целестином, романешитом, пироморфитом, лимонитом и другими экзогенными минералами, выполняющими полости экзогенного выщелачивания. Он имеет экзогенную природу и образовался в результате переотложения в пустотах V и REE, высвобождавшихся при экзогенном разложении монацита, ксенотима, а также V-содержащих гематита, рутила и ильменита. Богатая фосфором разновидность этого минерала Широкопаднинской площади по присутствию этого элемента (9,97 масс.% P_2O_5) обнаруживает сходство с уэйкфилдитом-(Nd) и уэйкфилдитом-(Y) (до 5,7 масс.% P_2O_5 и до 15,34 масс.% As_2O_5) из высококремнистых риолитовых туфов Joe Lott, Utah, USA [10], но отличается отсутствием Ав.

Для REE-спектров яшм триасовой кремневой формации Сихотэ-Алиня характерно обогащение легкими REE относительно тяжелых, наличие европиевого минимума, который обычно связывают с окислительно-восстановительными условиями [12] или с присутствием плагиоклаза в источнике расплавов [25], и гадолиниевого максимума. Последний обусловлен сочетанием европиевого минимума и так называемого «Gd-разрыва» [20] – одного из проявлений тетрадного эффекта. Его наличие в спектрах магматических пород обычно связывают с воздействием на расплав высокотемпературных водных флюидов и гидротермальных растворов [19, 27 и др.]. Для многих спектров яшм характерна Сеаномалия – положительная или отрицательная, появление которой связывают в основном с процессами осадконакопления в морских условиях [9] или с метасоматическими изменениями пород [8]. REE-спектры яшм аналогичны спектрам тесно ассоциирующих с ними контактово-метаморфизованных металлоносных осадков триасовой кремневой формации Сихотэ-Алиня – марганцево-силикатных пород и силикатно-магнетитовых руд, для которых также характерно обогащение в большей мере легкими REE, чем тяжелыми, наличие европиевого минимума и гадолиниевого максимума. Как и в случае яшм, для некоторых спектров метаморфизованных металлоносных осадков характерна Се-аномалия – положительная или отрицательная. Эта практически полная идентичность REE-спектров яшм и метаморфизованных металлоносных осадков триасовой кремневой формации Сихотэ-Алиня связана с накоплением их протолитов (осадков) в общем водном бассейне практически в одно и то же время, что подразумевает, очевидно, наличие общего источника редкоземельных элементов. Другим фактором, обусловившим сходство REE-спектров, явилась общая, в силу тесной пространственной ассоциации, последующая геологическая история этих образований, включающая периоды проявления контактового метаморфизма и гипергенеза.

Обогащение легкими REE относительно тяжелых, наличие европиевого минимума и гадолиниевого максимума являются особенностями почти всех REE-спектров триасовых яшм, марганцево-силикатных пород и силикатно-магнетитовых руд Сихотэ-Алиня, что позволяет связать их с особенностями состава протолитов в отношении редкоземельных элементов. Цериевая аномалия, характерная лишь для отдельных спектров всех этих образований, не связана с соотношением содержаний REE в протолитах, а обусловлена, как можно полагать, влиянием последующих метаморфических, метасоматических или экзогенных процессов. Исключение составляют лишь стратифицированные марганцево-силикатные породы триасовой кремневой формации Дальнереченского рудного района (Самаркинский террейн), практически все REE-спектры которых характеризуются





Рис. 7. REE-спектры яшм (*a*), силикатно-магнетитовых руд (δ) и некоторых присутствующих в них минералов (*a*, δ) Широкопаднинской площади. *l* – уэйкфилдит, *2* – монацит, *3* – бастнезит, *4* – гидроксид REE, *5* – рабдофан.

Спектры силикатно-магнетитовых руд и исходные данные для спектров присутствующих в них минералов заимствованы из более ранней работы авторов [7]. Исходные данные для построения спектров яшм и присутствующих в них минералов REE приведены в табл. 1 и 2. Для нормирования содержаний REE в яшмах, силикатно-магнетитовых рудах и минералах по хондритам использованы данные Н. Эвенсена [15] положительной цериевой аномалией примерно одинаковой амплитуды (рис. 6, a). Ее присутствие обусловлено особенностями фациальных условий осадконакопления, определявшимися более близким положением относительно окраины Ханкайского массива [5]. Минералы редкоземельных элементов в этих породах представлены монацитом-(Ce), торнебемитом-(Ce), бастнезитом-(Ce) и гидроксидом-(Ce) [5]. Наличие положительной цериевой аномалии почти во всех спектрах марганцево-силикатных пород Дальнереченского рудного района определяется составом монацита-(Ce), также обладающего положительной цериевой аномалией (рис. 6, a). Замещение монацита-(Ce) бастнезитом-(Ce) и гидроксидом-(Ce) в результате экзогенных процессов, судя по форме REE-спектров двух последних минералов (рис. 6, a), сопровождалось понижением концентрации Ce относительно концентраций La или, вероятно, La и Pr в марганцево-силикатных породах (из-за большей степени его выноса), вплоть до образования отрицательной цериевой аномалии в их REE-спектрах.

Минералы редкоземельных элементов в марганцево-силикатных породах Широкопаднинской площади представлены монацитом-(Ce), алланитом-(Ce), гидроксидом-(Ce), бастнезитом-(Ce) [5] и бастнезитом-(La) (неопубликованные данные). Форма части REEспектров марганцево-силикатных пород, характеризующихся отсутствием цериевой аномалии, определялась, вероятно, составами монацита и алланита, для REE-спектров которых подобная аномалия тоже не характерна (рис. 6, δ). Замещение этих минералов при экзогенных процессах бастнезитом или гидроксидом REE, REE-спектры которых обладают отрицательной цериевой аномалией, как и в предыдущем случае, приводило к появлению отрицательной цериевой аномалии в некоторых REE-спектрах марганцево-силикатных пород Широкопаднинской площади.

Минералы редкоземельных элементов в силикатно-магнетитовых рудах Широкопаднинской площади представлены главным образом монацитом-(Ce), бастнезитом-(Ce), гидроксидом-(Ce) [5], рабдофаном-(Ce) и рабдофаном-(La) (неопубликованные данные). Как и в случае марганцево-силикатных пород этой площади, форма REE-спектров силикатно-магнетитовых руд с незначительной цериевой аномалией или без нее, характерная для наименее измененных экзогенными процессами образцов, определялась составами монацита, для спектров которого подобная аномалия тоже не характерна (рис. 7, δ). Замещение в результате экзогенных процессов монацита бастнезитом, гидроксидом REE или рабдофаном, REE-спектрам которых свойственна отрицательная цериевая аномалия, приводило, как и в случае марганцево-силикатных пород, к появлению аналогичной аномалии и в некоторых спектрах силикатно-магнетитовых руд (рис. 7).

В случае яшм форма части REE-спектров, не содержащих цериевой аномалии, определялась составом монацита, для спектров которого подобная аномалия тоже не характерна (рис. 7, *a*). Замещение монацита бастнезитом или рабдофаном в результате экзогенных процессов приводило, как и во всех рассмотренных выше случаях, к появлению в REE-спектрах этих пород отрицательной цериевой аномалии (рис. 7, *a*). REE-спектрам уэйкфилдита-(Ce), обладающим, в отличие от REE-спектров бастнезита, рабдофана и гидроксида, REE положительной цериевой аномалией, соответствуют REE-спектры яшм с такой же аномалией (рис. 7, *a*). В связи с этим, а также с учетом приуроченности этого минерала к кавернозным участкам, можно предположить, что появление положительной цериевой аномалии в некоторых спектрах триасовых яшм, марганцево-силикатных пород и силикатно-магнетитовых руд обусловлено переотложением в благоприятных условиях вынесенных при замещении монацита и алланита редкоземельных эелементов в виде минералов с положительной цериевой аномалией в REE-спектрах, таких как уэйкфилдит-(Ce) и, вероятно, некоторые другие.

Заключение

Уэйкфилдит, чрезвычайно редкий в природе ванадат, обнаружен в яшмах триасовой кремневой формации Сихотэ-Алиня (на Широкопаднинской площади Ольгинского рудного района) вместе с другими минералами REE и V, такими как монацит-(Ce), ксенотим-(Y), рабдофан-(Ce), рабдофан-(Y), тенгерит-(Y), бастнезит-(Ce), V-содержащие гематит, рутил, титаномагнетит и ильменит. Согласно оптическим свойствам и составу этот минерал представляет собой уэйкфилдит-(Ce), иногда представленный обогащенной фосфором разновидностью.

По геологической позиции уэйкфилдит из яшм Широкопаднинской площади, тесно ассоциирующих с марганцево-силикатными породами, силикатно-магнетитовыми рудами и углеродистыми кремнистыми и глинисто-кремнистыми породами, наиболее близок к этому минералу из осадочных в разной степени метаморфизованных марганцевых, железомарганцевых и железных руд и углеродистых сланцев кремневых и черносланцевых формаций. Уэйкфилдит-(Се) в яшмах Широкопаднинской площади встречается вместе с гетитом, лимонитом, вернадитом, романешитом, баритоцелестином, целестином, пироморфитом, англезитом, плюмбогуммитом-гинсдалитом, стибиоконитом, теноритом и другими минералами экзогенного происхождения, выполняющими полости выщелачивания. Он имеет экзогенную природу и образовался в результате переотложения в пустотах V и REE, высвобождавшихся при экзогенном разложении монацита, ксенотима, а также V-содержащих гематита, рутила, титаномагнетита и ильменита.

Появление отрицательной цериевой аномалии в яшмах, марганцево-силикатных породах и силикатно-магнетитовых рудах триасовой кремневой формации Сихотэ-Алиня связано главным образом с преимущественным выносом Се при экзогенных и, в некоторых случаях, возможно, гидротермальных процессах замещения монацита и алланита рабдофаном, бастнезитом и гидроксидом REE. Появление положительной цериевой аномалии в марганцево-силикатных породах, силикатно-магнетитовых рудах и яшмах Широкопаднинской площади Таухинского террейна обусловлено переотложением вынесенных при замещении монацита и алланита редкоземельных эелементов с цериевой аномалией в REE-спектрах в виде уэйкфилдита-(Се) и, возможно, некоторых других минералов REE.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бекенова Г.К., Алыбаев Ж.А., Левин В.Л., Бошкаева Л.Т., Джуманкулова С.К. Микро- и наноразмерные минералы ванадиеносных углеродисто-кремнистых сланцев Северо-Западного Каратау // Изв. Нац. акад. наук Респ. Казахстан. Серия геологии и техн. наук. 2016. № 3. С. 40–54.

2. Волохин Ю.Г., Михайлик Е.В., Бурий Г.И. Триасовая кремневая формация Сихотэ-Алиня. Владивосток: Дальнаука, 2003. 252 с.

3. Геодинамика, магматизм и металлогения Востока России / под ред. А.И. Ханчука. Владивосток: Дальнаука, 2006. Кн. 1. 572 с.

4. Казаченко В.Т., Сапин В.И. Минералогия и генезис железомарганцевого оруденения Прибрежной зоны Приморья. Владивосток: ДВО АН СССР, 1990. 248 с.

5. Казаченко В.Т., Перевозникова Е.В. Особенности процессов накопления и метаморфизма триасовых металлоносных осадков в Таухинском и Самаркинском террейнах Сихотэ-Алиня (по результатам изучения геохимии и минералогии Th, U и REE // Вестн. ВГУ. Серия: Геология. 2018. № 2. С. 72–83.

6. Казаченко В.Т. Петрология и минералогия гидротермальных марганцевых пород Востока России. Владивосток: Дальнаука, 2002. 250 с.

7. Казаченко В.Т., Перевозникова Е.В. Au-Ag-Pd-Pt минерализация в осадочных породах, ассоциированных с триасовыми углеродистыми силицитами Сихотэ-Алиня // Литосфера. 2018. Т. 6. С. 892–913.

8. Перетяжко И.С., Савина Е.А. Тетрад-эффекты в спектрах распределения редкоземельных элементов гранитоидных пород как индикатор процессов фторидно-силикатной жидкостной несмесимости в магматических системах // Петрология. 2010. Т. 18, № 5. С. 536–566.

9. Скублов С.Г. Геохимия редкоземельных элементов в породообразующих метаморфических минералах. СПб.: Наука, 2005. 147 с.

10. Bagiński B., Macdonald R., Belkin H.E., Kotowski J., Jokubauskas P., Marciniak-Maliszewska B. The occurrence of wakefieldite, a rare earth element vanadate, in the rhyolitic Joe Lott Tuff, Utah, USA // Mineralogical Magazine. 2020. Vol. 84, N 1. P. 109–116.

11. Bakker R.J., Elburg M.A. A magmatic-hydrothermal transition in Arkaroola (northern Flinders Ranges, South Australia): from diopside-titanite pegmatites to hematite-quartz growth // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2006. N 152. P. 541–569.

12. Bau M. Rare-earth element mobility during hydrotermal andmetamorphic fluidrock interaction and the significance of the oxidation state of europium // Chem. Geol. 1991. Vol. 93. P. 219–230.

13. Deliens M., Piret P. La kusuïte (Ce^{3+} , Pb^{4+} , Pb^{4+}) VO_4 , nouveau mineral // Bulletin de la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie. 1977. N 100. P. 39–41.

Deliens M., Piret P. La kusuïte devient la wakefieldite-(Ce) plombifère // Bulletin de Minéralogie. 1986. N 109.
 P. 305–305.

15. Evensen N.M., Hamilton P.J., O'Nions R.K. Rare earth abundances in chondritic meteorites // Geochim. Cosmochim. Acta. 1978. Vol. 42. P. 1199–1212.

16. Gröbner J., Kolitsch U., Wesiger J. New finds of vanadate and rare-earth minerals from the manganese mine Ilfeld, Harz // Mineral-Welt. 2011. Vol. 22. N 1. P. 41–49. (In German).

17. Howard D.G., Tschernich R.W., Klein G.L. Occurrence of wakefieldite-(Ce) with zeolites at Yellow Lake, British Columbia, Canada // Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte. 1995. N 3. P. 127–132.

18. Khoury H.N., Sokol E.V., Clark I.D. Calcium uranium oxide minerals from central Jordan: assemblages, chemistry, and alteration products // The Canadian Mineralogist. 2015. N 53. P. 61–82.

19. Lee S.G., Masuda A., Kim H.S. An early Proterozoic leuco-granitic gneiss with the REE tetrad phenomenon // Chem. Geol. 1994. Vol. 114. P. 59–67.

20. Lottermoser B.G. Rare earth elements and hydrotermal ore formation processes // Ore Geol. Rev. 1992. Vol. 7. P. 25–41.

21. McCulloch M.T., Gamble J.A. Geochemical and geody-namical constraints on subduction zone magmatism // Earth Planet. Sci. Lett. 1991. Vol. 102. P. 358–374.

22. McDonough W.F., Sun S., Ringwood A.E., Jagoutz E., Hofmann A.W. K, Rb and Cs in the earth and moon and the evolution of the earth's mantle // Geochem. Cosmochem. Acta. 1992. N 56. P. 1001–1012.

23. Moriyama T., Miyawaki R., Yokoyama K., Matsubara S., Hirano H., Murakami H., Watanabe Y. Wakefieldite-(Nd), a new neodymium vanadate mineral in the Arase stratiform ferromanganese deposit, Kochi Prefecture, Japan // Resource Geology. 2010. N 61. P. 101–110.

24. Palme H., O'Neill H.St.C. Cosmochemical estimates of mantle composition / In Mantle and Core // Treatise on Geochemistry. 2003. Vol. 2. P. 1–38.

25. Rollinson H. Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation. New York, 1993. 345 p.

26. Sun S.S., McDonough W.F. Chemical and isotopic sys-tematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes // Geological Society Special Publication, London. 1989. Vol. 42. P. 313–345.

27. Tang H.F., Liu C.Q. Trace element geochemistry during metamorphic dehydration: A case study from the Xingzi Group of Lushan, southeast China // Geochem. J. 2002. Vol. 36. P. 545–561.

28. Tumiati S., Merlini M., Godard G., Hanfland M. Orthovanadate wakefieldite-(Ce) in symplectites replacing vanadium-bearing omphacite in the ultra-oxidized manganese deposit of Praborna (Aosta Valley, Western Italian Alps) // American Mineralogist. 2020. N 105. P. 1242–1253.

29. Van Panhuys-Sigler M., Trewin N.H., Still J. Roscoelite associated with reduction spots in Devonian red beds, Gamrie Bay, Banffshire // Scot. J. Geol. 2018. N 32. P. 127–132.

30. Witzke T., Kolitsch U., Warnsloh J.M., Göske J. Wakefieldite-(La), LaVO₄, a new mineral species from the Glűcksstern Mine, Friedrichroda, Thuringia, Germany // Eur. J. Mineralogy. 2008. N 20. P. 1135–1139.

31. Wood D.A., Joron J.L., Treuil M., Norry M., Tarney J. Elemental and Sr isotope variations in basic from Iceland and surrounding ocean floor // Contrib. Mineral. Petrol. 1979. Vol. 70. P. 319–339.