

УДК 553.493.6+553.25+550.7

## ПРИЗНАКИ УЧАСТИЯ МИКРООРГАНИЗМОВ В ФОРМИРОВАНИИ НОДУЛЯРНОГО МОНАЦИТА (КУЛАРИТА), РЕСПУБЛИКА САХА (ЯКУТИЯ), РОССИЯ

© 2024 г. С. М. Жмодик<sup>1,\*</sup>, академик РАН А. Ю. Розанов<sup>1,2</sup>, Е. В. Лазарева<sup>1</sup>, П. О. Иванов<sup>3</sup>,  
Д. К. Белянин<sup>1</sup>, Н. С. Карманов<sup>1</sup>, В. А. Пономарчук<sup>1</sup>, Б. Ю. Сарыг-оол<sup>1</sup>, Е. А. Жегалло<sup>2</sup>,  
О. С. Самылина<sup>2</sup>, Т. Н. Мороз<sup>1</sup>

Поступило 25.12.2023 г.

После доработки 21.02.2024 г.

Принято к публикации 26.02.2024 г.

Представлены данные, свидетельствующие о важной роли микроорганизмов в формировании нодулярных монацитов (НМ) (куларитов) Куларского хребта (Республика Саха (Якутия)). В НМ выявлены литифицированные фосфатом REE (монацитом) микроорганизмы, представленные цианобактериями, в виде своеобразных “строматолитоподобных” микропостроек, а также фрамбоидальные сульфиды железа в монаците. Изотопный состав органического углерода в куларитах соответствует биогенному —  $\delta^{13}\text{C}$  от  $-22.2\text{‰}$  до  $-22.3\text{‰}$ .

**Ключевые слова:** нодулярный монацит, куларит, микроорганизмы

**DOI:** 10.31857/S2686739724060109

Интерес со стороны исследователей к нодулярному монациту (НМ), называемому также куларитом (authigenic или nodular grey monazite, black pelletlike monazite и т.д.), впервые обнаруженному и описанному более века назад [1] не ослабевает ([2] и др.), в связи с необычностью его нахождения, чаще всего, в виде микро-конкреций в углеродистых отложениях (сланцах, алевролитах и др.) различного возраста (от протерозоя по мезозой), а также в аллювиальных отложениях в виде образований эллипсовидной, реже шарообразной формы, состоящих из тонкозернистого “агрегата” монацита, кварца, полевых шпатов (плагиоклазов и КПШ), слюд и других. Монацит является “цементирующим” минералом нодулей и составляет более 50 об.%. Характерной особенностью НМ является зональность в распределении редкоземельных элементов (REE) с обогащением центральных частей средними (MREE) и тяжёлыми (HREE) редкоземельными элементами,

а краевых частей — Се и La. Возраст, условия и механизмы образования нодулярного монацита активно обсуждаются во многих работах ([3, 4] и др.). Учитывая распространённость НМ во многих регионах, не последнее значение имеет и возможность его использования в качестве потенциального источника HREE и MREE. Находка НМ в Au-россыпях Куларского хребта закрепила в российской терминологии за НМ название “куларит” [5].

Несмотря на тесную связь НМ с породами, обогащёнными органическим веществом, роль микробиоты в его формировании ранее не обсуждалась. Лишь отмечалось, что на поверхности зёрен куларита из отложений Вятско-Камской впадины встречаются трубчатые образования правильной формы, которые “могут представлять собой псевдоморфозы по растительным остаткам” [6]. В данной работе представлены данные о впервые обнаруженных в НМ (куларите) биоморфных структурах и обсуждаются соответствующие этим структурам бактериальные сообщества, их влияние на образование НМ и условия формирования.

В распоряжении авторов имела коллекция, представленная 12 пробами (от 1 до 100 г) НМ (куларита) разных гранулометрических фракций (от 0.2 до более 0.5 мм), полученных при

<sup>1</sup>Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева  
Сибирского отделения Российской Академии наук,  
Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Институт биологии развития им. Н. К. Кольцова  
Российской Академии наук, Москва, Россия

<sup>3</sup>ООО “Арктик Капитал”, Якутск, Республика Саха (Якутия), Россия

\*E-mail: zhmodik@igm.nsc.ru

отработке Au-россыпей аллювиальных отложений ручьёв Урасалах (Ур), Конечный (Кон) и Кристалл (Кр) бассейна р. Яна, расположенных в Улахан-Сисском рудном районе северной части Куларского хребта (Республика Саха (Якутия)). В плотике россыпей вскрываются отложения туогучанской свиты пермского возраста, представленные углеродистыми кварц-серицит-хлоритовыми, кварц-серицитовыми алевролитами, алевросланцами и аргиллитами, иногда с примесью псаммитового материала. Характерной особенностью этих отложений является: повышенное содержание органического углерода; практически постоянное присутствие пирита в виде неправильной формы зёрен, микро-конкреций, столбчатых поликристаллических образований, скоплений фрамбоидального пирита (ФП) и идиоморфных кубических кристаллов, часто в кварцевой оторочке; присутствие мелких линзовидных стяжений фосфатов редких земель (куларита) [7].

## МЕТОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

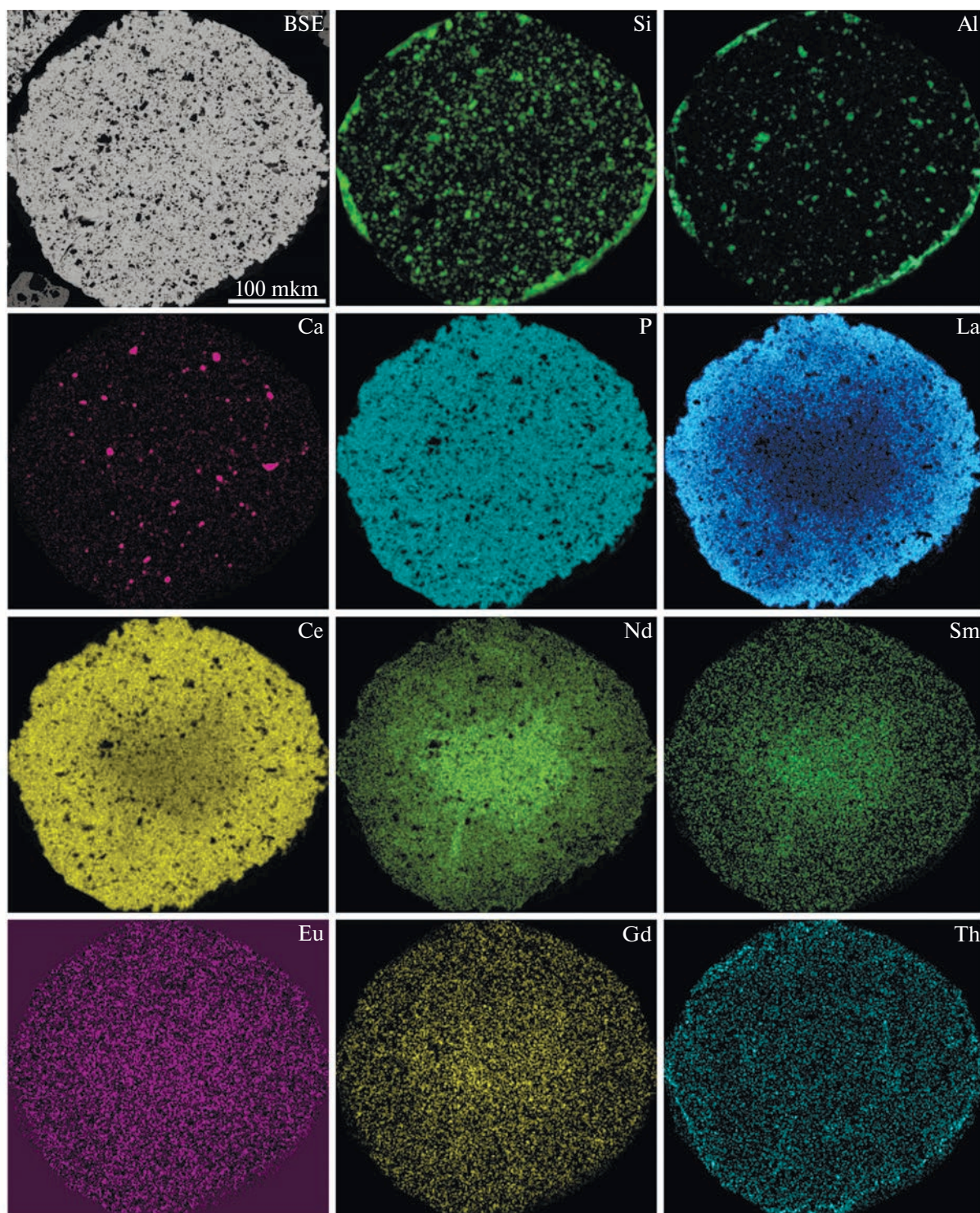
Просмотр фракций НМ из аллювиальных отложений руч. Ур, Кон и Кр проводился под бинокляром Stemi 305 и в цементированных эпоксидной смолой полированных препаратах на микроскопе AxioScope.A1 (“Zeiss”). Фазовый состав и структурное состояние минералов НМ определены методами порошковой рентгеновской дифрактометрии (ПРД) (ДРОН-8, излучение  $\text{CuK}_\alpha$ ) и колебательной спектроскопии: инфракрасной (ИК; VERTEX 70 FT IR) и комбинационного рассеяния света (КР; “Horiba Jobin Yvon” LabRAM HR800). Валовые составы 8 проб концентратов НМ и стандартного образца ОСО 250-91 (НФС-23, руда редкоземельная, ВИМС, Россия) анализировали методом ИСП-АЭС на спектрометре iCAP Pro XP Duo (“Thermo Scientific”, США) в ЦКП “МЭИИИ” СО РАН после сплавления с  $\text{Na}_2\text{O}_2$  согласно методике [8]. Исследования показали хорошую сходимость определённых и аттестованных значений ОСО 250-91. Морфология и состав зёрен куларита исследованы на СЭМ MIRA 3 LMU (“Tescan Orsay Holding”) [4], с временем набора спектра при количественном определении состава минералов от 20 до 270 с (пределы обнаружения 0.06–0.5 мас. %; погрешность определения 2–6 отн. %, не превышала 10 отн. %). Для построения карт распределения элементов применяли сканирование поверхности образцов в течение нескольких часов в режиме “True

map”. Изотопный состав  $\text{C}_{\text{орг}}$  в НМ определялся на масс-спектрометре Finnigan MAT 253 с приставкой Flash EA 1112. Изотопные значения  $\delta^{13}\text{C}$  приведены относительно стандарта V-PDB; точность определения  $\delta^{13}\text{C}$  составляла  $\pm 0.1\text{‰}$ .

Морфология изученных зёрен НМ очень разнообразна: обломки вытянутой и изометричной формы с неровными краями, эллипсовидные и шаровидные образования (рис. 1–3, а также [4]). Цвет зёрен НМ изменчив – от чёрного до желтовато-бурых оттенков; поверхность имеет неровный микро-бугристый вид. По данным СЭМ, ПРД, ИК и КР спектроскопии зерна НМ состоят из монацита с многочисленными, разного размера (от первых до 10–20 микрон) включениями минералов (рис. 1–4): кварца, калиевых полевых шпатов, альбита, мусковита, биотита, карбонатов (кальцита, доломита, сидерита), углеродистого вещества (УВ), магнетита, ильменита, рутила, группы плюмбогуммита (флоренсита, голяцита), апатита, сульфидов (пирита, галенита, сфалерита, халькопирита), редко, ксенотима, цеолита, колумбита, киновари, количество которых варьирует от 30 до 60 об.%. В ИК-спектрах, полос валентных и деформационных колебаний Р–О, ОН-связей, характерных для рабдофана, не обнаружено (рис. 4 в). В срезах эллипсовидные и шаровидные зёрна НМ проявляют очень слабую концентрическую зональность, выраженную в незначительном уменьшении зернистости в краевой части нодулей относительно центральной зоны, а также концентрической ориентированностью зёрен микровключений. В тоже время, в распределении REE зональность, чаще всего, ярко выражена и проявляется возрастанием содержания La и Ce в краевой части нодулей, а в центральной – Nd, Sm, Eu, Gd (рис. 1).

Валовые составы 8 проб концентратов НМ из аллювия руч. Ур, Кон и Кр, свидетельствуют об их обогащении лёгкими редкоземельными элементами (LREE), прежде всего Ce, Nd и La (табл. 1, рис. 5). Отношение сумм LREE/MREE: Ур – от 14.11 до 14.8, Кон – от 12.66 до 12.85, Кр – 12.94; LREE/HREE – Ур от 293.33 до 324.56, Кон – от 252.36 до 257.75, Кр – 250.97; MREE/HREE – Ур – от 20.78 до 22.29, Кон – от 19.94 до 20.06, Кр – 19.40.

Использовать данные о валовом составе можно, главным образом, для экономической оценки концентратов куларита, поскольку, REE, Р, Th и другие элементы распределены в НМ неоднородно, сочетая концентрическую зональность с секториальной, осложнённой микронарушениями, а также включениями силикатных,



**Рис. 1.** Электронное изображение зерна НМ (проба КМГВ-3), в котором обнаружены биоморфные структуры и распределение в нём O, Si, Al, P, C, La, Ce и Nd.

карбонатных и других минералов (рис. 1–4). Это отражается на типе распределения содержания REE в концентратах НМ (рис. 5), которые имеют общие закономерности распределения REE с НМ Среднего Тимана, полученные

в результате усреднения данных LA-ICP-MS [9] (рис. 5).

Детальное изучение срезов НМ позволяет говорить о том, что в составе многих нодулей выделяются участки, сложенные монацитом

Таблица 1. Состав концентратов НМ из аллювиальных отложений ручьёв Ур, Кон и Кр Куларского хребта (по данным ИСП-АЭС)

| Нпробы              | La    | Ce    | Pr   | Nd   | Sm   | Eu   | Gd    | Tb    | Dy   | Y    | Ho    | Er    | Tm | Yb | Lu  | P     | Th   | Sr   | Si   | Fe   | Ce*  | Eu*  |
|---------------------|-------|-------|------|------|------|------|-------|-------|------|------|-------|-------|----|----|-----|-------|------|------|------|------|------|------|
| ККН-1               | 8.39  | 18.68 | 2.16 | 7.37 | 1.15 | 0.21 | 0.47  | 0.066 | 0.18 | 0.37 | 0.022 | 0.043 | 43 | 65 | 7.9 | 8.73  | 0.58 | 0.20 | 7.49 | 5.17 | 1.03 | 1.21 |
| ККН-2               | 9.79  | 21.59 | 2.66 | 8.47 | 1.41 | 0.26 | 0.57  | 0.079 | 0.19 | 0.35 | 0.024 | 0.049 | 44 | 32 | 2.9 | 8.73  | 0.74 | 0.25 | 7.39 | 1.70 | 0.99 | 1.22 |
| КХ <sub>мод</sub> 2 | 9.95  | 21.44 | 2.46 | 7.76 | 1.13 | 0.20 | 0.43  | 0.067 | 0.18 | 0.34 | 0.022 | 0.044 | 47 | 37 | 4.5 | 10.2  | 1.05 | 0.26 | 6.30 | 1.48 | 1.01 | 1.20 |
| КС2-1               | 10.17 | 22.22 | 2.45 | 8.30 | 1.17 | 0.20 | 0.44  | 0.068 | 0.19 | 0.36 | 0.023 | 0.042 | 49 | 38 | 3.7 | 10.3  | 0.84 | 0.27 | 6.84 | 1.10 | 1.09 | 1.14 |
| КС2-2               | 10.49 | 22.55 | 2.45 | 8.74 | 1.21 | 0.21 | 0.46  | 0.069 | 0.19 | 0.36 | 0.023 | 0.041 | 48 | 32 | 2.8 | 10.6  | 0.91 | 0.27 | 6.97 | 0.98 | 1.07 | 1.17 |
| КС3-1               | 9.33  | 19.60 | 1.91 | 8.01 | 1.37 | 0.23 | 0.45  | 0.095 | 0.15 | 0.30 | 0.023 | 0.11  | 60 | 35 | 2   | 10.30 | 0.81 | 0.27 | 7.10 | 0.62 | 1.08 | 1.18 |
| КС3-2               | 9.34  | 19.70 | 1.98 | 8.33 | 1.47 | 0.25 | 0.485 | 0.090 | 0.16 | 0.31 | 0.023 | 0.125 | 57 | 33 | 1.5 | 10.5  | 0.84 | 0.26 | 7.08 | 0.62 | 1.07 | 1.19 |
| КМГВ2               | 9.36  | 19.40 | 1.95 | 8.14 | 1.50 | 0.28 | 0.57  | 0.098 | 0.17 | 0.36 | 0.025 | 0.14  | 71 | 64 | 13  | 10.20 | 0.54 | 0.20 | 5.82 | 1.65 | 1.06 | 1.26 |

Примечание. ККН-1, ККН-2 – руч. Кон; КХ<sub>мод</sub>2, КС2-1, КС2-2, КС3-1, КС3-2 – руч. Ур; КМГВ2 – руч. Кр; содержания Тm, Yb, Lu в г/т (ppm), остальных элементов – в мас. %. Ce\* =  $Ce_{\text{нНАСС}} / ((La_{\text{нНАСС}} + Pr_{\text{нНАСС}}) / 2)$ ; Eu\* =  $Eu_{\text{нНАСС}} / ((Sm_{\text{нНАСС}} + Gd_{\text{нНАСС}}) / 2)$ , где nНАСС – нормированное по NASC [9, 10] содержание элемента.

различной морфологии (рис. 1<sub>BSE</sub>, 2, 3 а): микро-участки угловатой или округлой формы однородного строения; цементирующий нодули неоднородный монацит, с большим количеством включений кварца округлой, амёбообразной формы, от <1 до n·10 мкм; пористый монацит в виде “строматолитоподобных” микропостроек. В центре каждого монацитового “бублика” располагается изометричное или неправильной формы зерно кварца с неровными, часто зазубренными краями (рис. 2 А–Е), редко – флоренсита (рис. 2 Е). Вероятно, количество “строматолитовых” монацитовых агрегатов возрастает в краевых частях нодулей. Состав и соотношение REE в различных морфологических типах монацита неодинаковы, даже в случае их нахождения в одной зоне, что хорошо выражено, как на картах (рис. 1), так и на графиках распределения REE (рис. 5, 6, табл. 2).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Характерной особенностью многих, описанных в литературе, НМ является обогащение их Eu, иногда, Th. Изученные НМ не выделяются повышенными содержаниями Eu (относительно других REE) и Th, можно лишь отметить существование тонких (от первых до 10–20 мкм) зон, обогащённых Th (до 6–8 мас.%), как в краевых, так и в срединных частях нодулей, подчеркивающих переходные части зональности лёгких, средних и тяжёлых REE (рис. 1 и [4]). Существующая зональность в распределении REE в НМ в изученных зёрнах отмечается также в НМ из других регионов и её образование объясняется влиянием гипергенных, диагенетических и метаморфических процессов ([2, 3] и др.).

Важным результатом проведенного исследования является обнаружение “бактериоморфных” (“строматолитоподобных”) микроструктур (рис. 2), представляющих литифицированные фосфатом REE (монацитом) остатки нитчатых и коккоидных микроорганизмов, которые обнаруживают сходство с современными бентосными цианобактериями. Цианобактерии обычно выступают в качестве преобладающего организма бактериальных матов, развивающихся также в прибрежно-морской обстановке [13].

Подобные биоморфные образования, замещённые монацитом, ранее были обнаружены в рудах Томторского месторождения [14, 15]. Характер распределения и соотношения REE (обогащение LREE), отсутствие или слабое проявление Ce-аномалии и положительная Eu-аномалия

Таблица 2. Состав НМ (в мас.%) из аллювиальных отложений ручьёв Кон (ККН) и Кр (КМГВ) Куларского хребта (по данным СЭМ)

| Нпробы          | N*    | La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ThO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | SiO <sub>2</sub> | CaO  | SrO  | Сумма | Ce*  | Eu*  |
|-----------------|-------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-------------------------------|------------------|------|------|-------|------|------|
| КМГВ-3/2_4      | Д- д4 | 6.37                           | 25.32                          | 4.44                           | 20.88                          | 5.82                           | 1.2                            | 3.4                            |                                |                  | 29.17                         | 0.62             |      |      | 97.22 | 0.99 | 1.21 |
| КМГВ-3/2_5      | Д- д5 | 7.59                           | 27.75                          | 3.79                           | 17.99                          | 5.01                           | 1.92                           | 3.24                           |                                |                  | 30.06                         |                  |      |      | 97.35 | 1.14 | 2.15 |
| КМГВ-3/2_6      | Д- д6 | 5.76                           | 24.89                          | 4.32                           | 21.8                           | 6.59                           | 1.79                           | 3.09                           |                                |                  | 30.82                         | 0.49             |      |      | 99.55 | 1.01 | 1.72 |
| КМГВ-3/4_1-270  | В- 1  | 20.18                          | 33.36                          | 2.68                           | 7.58                           | 0.99                           | 0.42                           | 0.50                           |                                | 1.29             | 29.70                         | 0.94             | 0.08 |      | 97.71 | 1.41 | 2.63 |
| КМГВ-3/4_2-270  | В- 2  | 14.07                          | 29.38                          | 3.23                           | 13.05                          | 2.13                           | 0.63                           | 0.95                           |                                | 4.57             | 29.51                         | 1.37             | 0.31 |      | 98.20 | 1.21 | 1.88 |
| КМГВ-3/4_3-270  | А- 3  | 14.18                          | 29.55                          | 3.56                           | 14.98                          | 2.74                           | 0.81                           | 1.37                           | 0.36                           | 1.16             | 29.40                         | 0.24             | 0.11 |      | 98.45 | 1.25 | 1.82 |
| КМГВ-3/4_4-270  | А- 4  | 12.75                          | 35.56                          | 3.96                           | 13.71                          | 1.7                            | 0.61                           | 0.86                           | 0.23                           |                  | 30.32                         | 0.19             |      |      | 99.89 | 1.47 | 2.20 |
| КМГВ-3/4a_1-270 |       | 9.82                           | 31.28                          | 4.00                           | 15.53                          | 3.21                           | 0.95                           | 2.06                           | 0.37                           | 0.46             | 29.9                          | 0.56             | 0.08 |      | 98.61 | 1.31 | 1.66 |
| КМГВ-3/4a_2-270 |       | 9.92                           | 31.11                          | 4.00                           | 15.97                          | 3.49                           | 1.03                           | 2.20                           | 0.26                           |                  | 30.09                         | 0.21             |      |      | 98.64 | 1.30 | 1.68 |
| КМГВ-3/4a_3-270 |       | 10.68                          | 32.4                           | 3.94                           | 15.68                          | 3.00                           | 0.80                           | 1.63                           | 0.36                           |                  | 30.41                         | 0.19             |      |      | 99.09 | 1.35 | 1.60 |
| КМГВ-3/4a_1-270 |       | 10.10                          | 31.54                          | 3.93                           | 15.29                          | 3.07                           | 0.91                           | 1.79                           |                                | 1.41             | 29.81                         | 0.17             | 0.10 |      | 98.13 | 1.33 | 1.74 |
| КМГВ-3_4/56     | А- 56 | 12.24                          | 35.14                          | 4.44                           | 14.52                          | 1.72                           |                                |                                |                                |                  | 29.86                         |                  |      |      | 97.91 | 1.47 |      |
| КМГВ-3_4/57     | А- 57 | 16.97                          | 36.36                          | 3.44                           | 10.31                          | 1.06                           |                                |                                |                                |                  | 29.88                         |                  |      |      | 98.01 | 1.52 |      |
| КМГВ-3_4/58     | А- 58 | 10.66                          | 33.22                          | 3.97                           | 15.82                          | 2.25                           |                                | 1.36                           |                                |                  | 30.18                         |                  |      |      | 97.45 | 1.39 |      |
| КМГВ-3_4/60     | А- 60 | 19.49                          | 34.51                          | 2.35                           | 8.2                            | 1.24                           |                                | 0.97                           |                                | 0.89             | 29.67                         | 0.15             |      |      | 97.62 | 1.44 |      |
| КМГВ-3_4/61     | А- 61 | 24.02                          | 31.17                          | 2.52                           | 7.57                           | 1.61                           |                                | 0                              |                                | 0.63             | 30.13                         |                  |      |      | 97.64 | 1.30 |      |
| КМГВ-3_4/62     | А- 62 | 26.5                           | 31.45                          | 2.13                           | 6.55                           | 1.17                           |                                | 0.90                           |                                |                  | 30.65                         | 0.59             |      |      | 99.94 | 1.30 |      |
| КМГВ-3_4/64     | А- 64 | 7.56                           | 28.58                          | 4.31                           | 19.07                          | 4.2                            |                                | 1.89                           |                                | 3.20             | 30.74                         |                  | 0.30 |      | 99.85 | 1.17 |      |
| КМГВ-3_4/66     | А- 66 | 20.73                          | 35.26                          | 2.69                           | 8.1                            | 0.94                           |                                |                                |                                |                  | 29.74                         |                  |      |      | 97.46 | 1.48 |      |
| КМГВ-3_4/67     | А- 67 | 23.3                           | 35.36                          | 2.36                           | 6.57                           | 0.96                           |                                |                                |                                | 0.63             | 29.86                         |                  |      |      | 99.04 | 1.46 |      |
| ККН-3/4_20      |       | 7.76                           | 27.72                          | 3.77                           | 15.27                          | 2.05                           |                                |                                |                                | 10.62            | 28.62                         | 0.88             | 0.64 | 1.82 | 99.16 | 1.13 |      |
| ККН-3/4_21      |       | 7.73                           | 27.7                           | 3.71                           | 15.14                          | 1.94                           |                                | 0.88                           |                                | 9.74             | 28.89                         | 0.73             | 0.5  | 1.87 | 98.83 | 1.13 |      |
| ККН-3/4_24      |       | 6.31                           | 27.43                          | 4.72                           | 21.64                          | 4.31                           |                                | 1.90                           |                                |                  | 29.88                         |                  |      |      | 96.19 | 1.15 |      |
| ККН-3/4_25      |       | 11.88                          | 34.82                          | 3.97                           | 14.15                          | 2.05                           |                                |                                |                                | 0.77             | 29.81                         |                  |      |      | 97.46 | 1.45 |      |
| ККН-3/4_26      |       | 13.79                          | 35.7                           | 3.19                           | 12.74                          | 1.76                           |                                |                                |                                |                  | 30.34                         |                  |      |      | 97.53 | 1.48 |      |
| ККН-3/8_93      |       | 6.63                           | 29.6                           | 5.16                           | 21.86                          | 4.12                           |                                | 1.58                           |                                |                  | 29.88                         |                  |      |      | 99.74 | 1.21 |      |
| ККН_4/7_65      |       | 23.40                          | 33.94                          | 2.51                           | 7.40                           |                                |                                |                                |                                |                  | 31.34                         | 0.69             |      | 0.61 | 99.89 | 1.36 |      |
| ККН_4/7_66      |       | 24.33                          | 34.03                          | 2.25                           | 7.20                           |                                |                                |                                |                                | 0.74             | 31.31                         |                  |      |      | 99.86 | 1.37 |      |

Примечание. N\* – номер точки-анализа см. на рис. 2 А, В, Д; Ду обнаружен в КМГВ -3/4a\_1-270 = 0.39 и 0.36 мас. % и в КМГВ -3/4a\_2-270 = 0.36 мас. %. Уб обнаружен в ККН-3/8\_93 = 0.92 мас. %. Содержания других элементов в НМ ниже предела обнаружения. НМ с именем: КГМВ извлечены из пробы КГМН2, ККН-3 – из пробы ККН-1, ККН-4 – из пробы ККН-2, – валовые составы которых представлены в табл. 1; Ce\* =  $Ce_{nNASC}/((La_{nNASC}+Pr_{nNASC})/2)$ ; Eu\* =  $Eu_{nNASC}/((Sm_{nNASC}+Gd_{nNASC})/2)$ . Отсутствие данных в ячейке – ниже предела обнаружения.

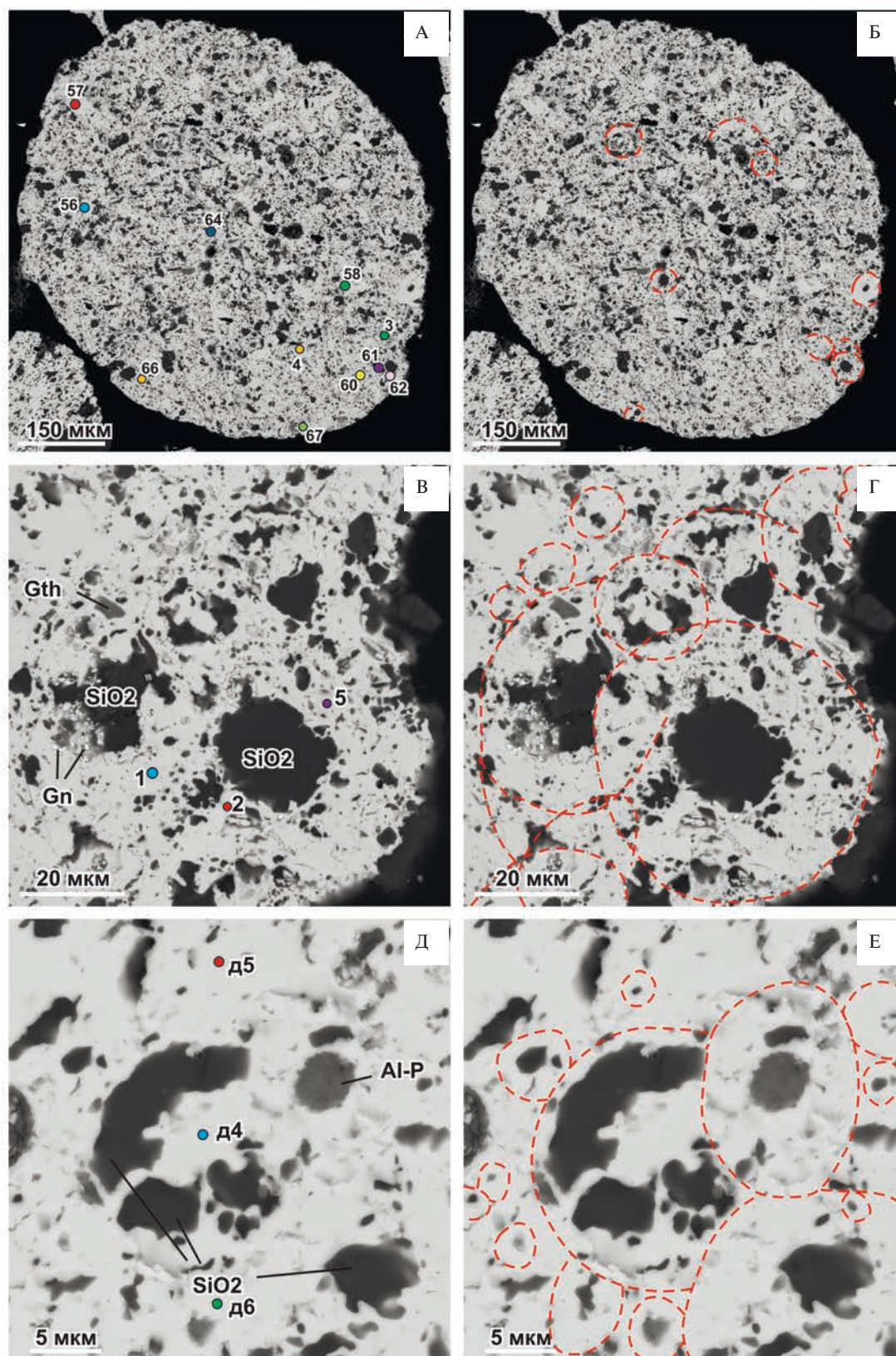
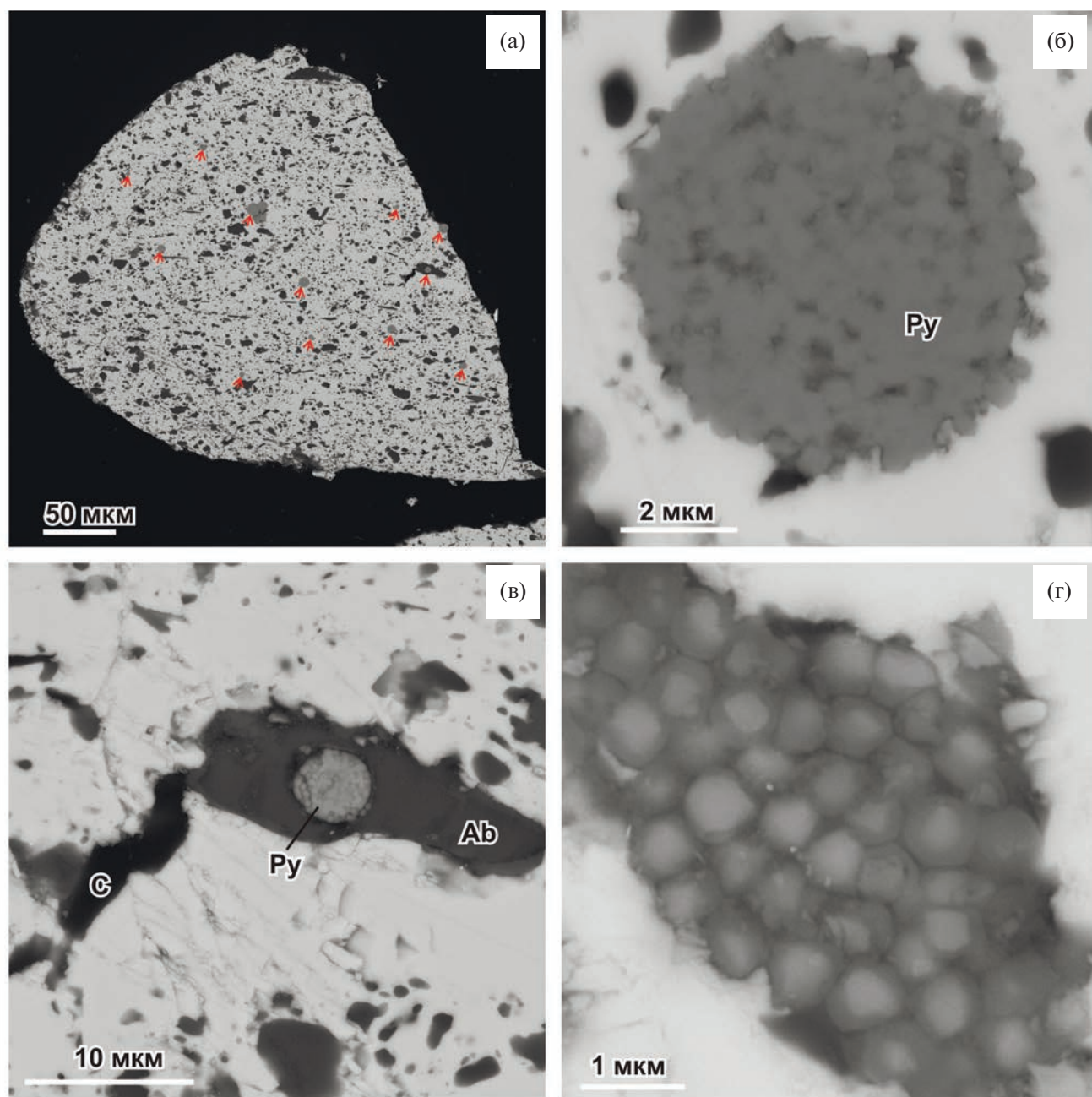


Рис. 2. Снимки СЭМ зерна НМ с различной степенью детализации (А, В, Д) и подчеркнутыми бактериоморфными (“стромалитоподобными”) микроструктурами (Б, Г, Е). Белое – монацит; SiO<sub>2</sub> – кварц; Gn – галенит; Al-P – флоренсит ((REE)Al<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>; Gth – гётит.

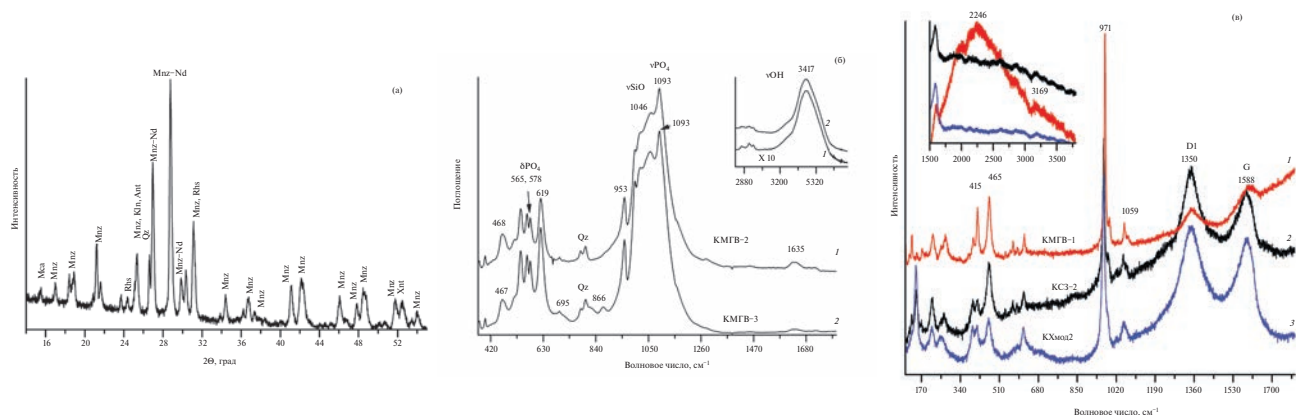


**Рис. 3.** Снимки СЭМ зерна НМ, содержащего ФП. На рис. 5Г представлен, расположенный в монаците ФП с маккинавитом, в котором каждый кристалл окружён пленкой органического вещества. Белое – монацит; Py – пирит; Ab – альбит; С – УВ; стрелками на рис. 5А указаны ФП.

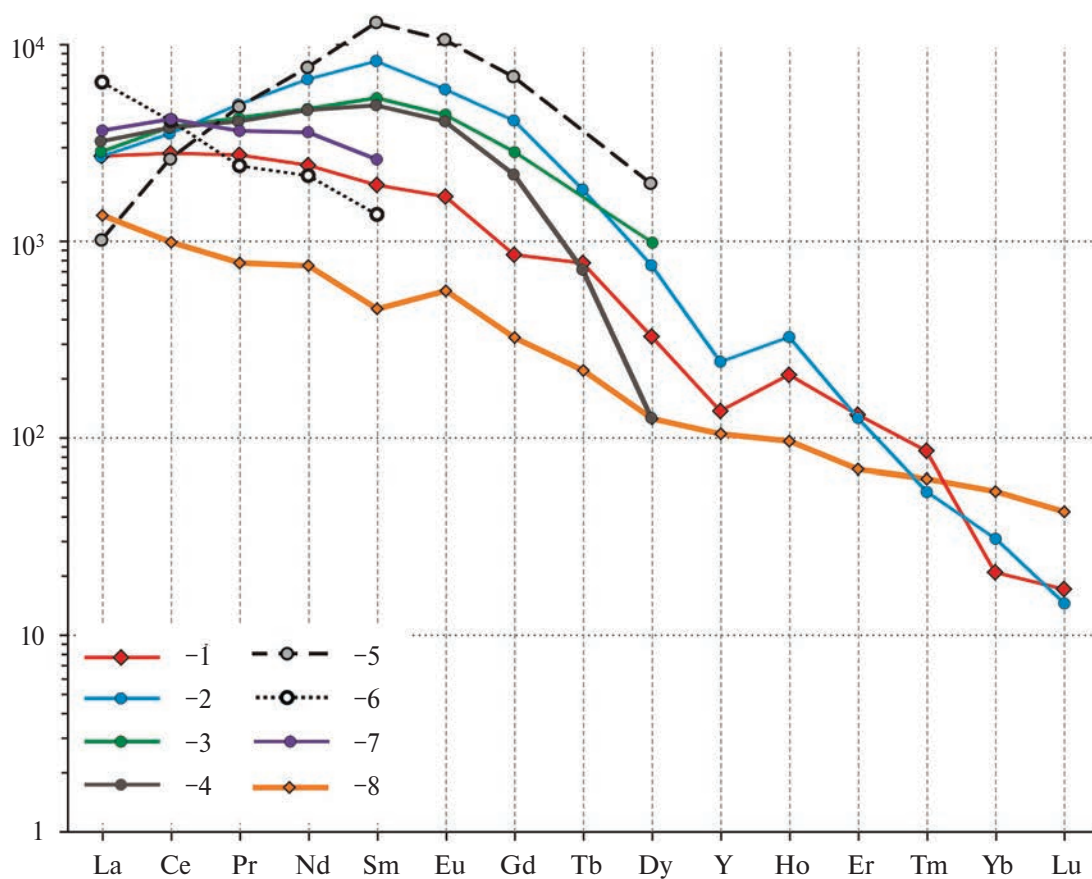
отмечаются как в НМ Куларского хребта, так и в уникально богатых рудах участков Буранный и Южный Томторского месторождения (рис. 5). Ранее было сделано предположение, что источником REE для формирования НМ в углеродистых отложениях Куларского хребта могли быть породы и руды массива Томтор [4].

Палеорекострукции свидетельствуют о том, что в конце палеозоя на севере Сибирской платформы была развита речная система

р. Палео-Хатанга, имевшая субширотное простирание с течением в восточном направлении [16], зоной питания которой являлись, в том числе, массивы томторского типа. В речную систему REE могли поступать в виде коллоидных частиц фосфатов REE, в результате размыва высокодисперсных руд (количество фракции <2 мкм около 60%) верхнего, наиболее богатого REE, рудного горизонта месторождений, в том числе Томторского, в котором преобладают



**Рис. 4.** Результаты: а – ПДР (КМГВ-3), Mnz – монацит, Мса – слюда, Qz – кварц, Rhs – родохрозит, Kln – каолинит, Ant – анатаз, Xnt – ксенотим.; б – ИК- (КМГВ-2, КМГВ-3); в – КР-спектроскопии (КМГВ-1, КСЗ-2, КХ<sub>МОД</sub>2) НМ Куларского хребта. В КР спектрах всех образцов зафиксированы полосы – D1, G разупорядоченного УВ.



**Рис. 5.** Распределение REE в монацитах и НМ, нормированное на NASC [10, 11]: 1 – Куларский хр. (среднее по НМ табл. 1); 2 – участок Ичетью Средний Тиман (среднее по монацитам [9]); 3 – руч. Ур (среднее по монацитам [4]); 4 – Куларский хр. (настоящее исследование, среднее по данным СЭМ монацитов); 5–7 – руч. Ур, средние по монацитам в различных зонах НМ. 8 – REE в рудах участка Буранный Томторского Nb-REE-месторождения [12].

монацит, флоренсит, гойяцит, крадаллит, черчит, рабдофан [12, 15].

Отложение и концентрирование REE происходило в прибрежно-морской обстановке дельты

р. Палео-Хатанга в зоне смены окислительных условий на восстановительные. Об этом свидетельствуют углеродистые отложения, представленные алевро-песчаниками и алевро-пелитами

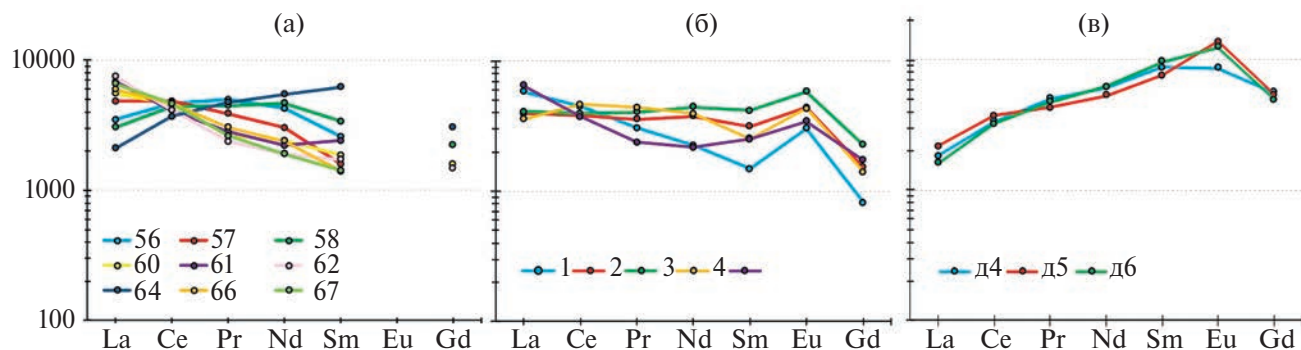


Рис. 6. Распределение REE в различных точках (см. рис. 2) НМ (данные ЭДС СЭМ, экспозиция 270 с). Содержание элементов нормировано по NASC [10, 11].

туогучанской свиты пермского возраста, в которых фиксируются фосфаты REE нодулярной формы и ФП [7].

В НМ, обнаружены фрамбоидальные сульфиды железа, которые в одних случаях имеют морфологию, в полной мере соответствующую цистам цианобактерий (рис. 3 б), а по соотношению Fe/S (в ф.е. — 0.49–0.51; в % — 0.87–0.88) являются пиритом. В тоже время, в монацитах встречаются фрамбоиды сложного строения (рис. 3), морфология которых аналогична биогенному фрамбоидальному сульфиду железа [17]. По соотношению Fe/S (в ф.е. — 0.87–1.21; в % — 1.49–1.52) и данным КР сульфиды железа в фрамбоидальных постройках соответствуют маккинавиту ( $\text{FeS}_{1-x}$ ) и грейгиту ( $\text{Fe}_3\text{S}_4$ ). Известно, что формирование фрамбоидов сульфидов железа происходит в определённой последовательности: маккинавит — метастабильный грейгит — пирит, вблизи окислительно-восстановительной границы, которая “отделяет” более глубокие “сульфидные” воды от поверхностных, насыщенных кислородом поровых вод [17].

Обнаружение в НМ фрамбоидов, состоящих из маккинавита, грейгита и пирита свидетельствует об активной деятельности бактериальных сообществ в процессе образования осадков вблизи границы изменения окислительных условий на восстановительные. Сохранность выявленных спороподобных или празиофитных образований в НМ позволяет предполагать, что эти формы после литификации фосфатом REE находились в слабом потоке жидкости. Такие условия существуют в дельтах крупных рек, где формируются тонкопесчаные и алевро-пелитовые осадки с высоким содержанием органического вещества (ОВ), в частности, в отгороженных прибрежных водоёмах типа лиманов, лагун, стариц или реликтовых озёр, а также в обстановке застойных

котловин с сероводородным заражением в западинах рельефа, что реставрируется для углеродистых отложений верхнепермского возраста дельты Палео-Хатанги и туогучанской свиты [7].

Изотопный состав органического углерода, определённый в НМ, соответствует биогенному —  $\delta^{13}\text{C}$  от –22.2‰ до –22.3‰.

Важная роль бактерий выявлена при концентрировании P, Fe, Mn в процессах седиментогенеза. В экспериментах показано, что наземные и водные цианобактерии активно адсорбируют REE из разбавленных растворов. Доминирующим механизмом биосорбции REE цианобактериями является ионный обмен, при котором катионы Na, K, Mg и Ca замещаются REE ([18] и др.). Установлено, что REE могут адсорбироваться на поверхности бактериальных клеток в виде наноразмерного монацита ([19] и др.), а различные микроорганизмы преимущественно накапливать лёгкие или тяжёлые REE [20].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведённых исследований в НМ из аллювиальных отложений руч. Урасалах, Конечный, Кристалл (Куларский хребет) выявлено присутствие литифицированных фосфатом REE (монацитом) микроорганизмов, представленных цианобактериями, в виде своеобразных “строматолитоподобных” микропостроек. Состав и соотношения REE в монацитах существенно варьируют в различных зонах зёрен НМ, что может быть связано с диагенетическими и метаморфическими преобразованиями. Характерной особенностью распределения REE в монацитах, является слабая положительная Ce-аномалия и более значительная Eu-аномалия (табл. 2; рис. 5, 6). Похожие характеристики

выявлены и в монацитовых рудах Томторского Nb-REE-месторождения. Об участии микроорганизмов в формировании монацитов в куларитах свидетельствуют и находки фрамбоидальных сульфидов железа: маккинавита, грейгита и пирита, — в сотовой структуре вещества, содержащего углерод, среди монацита. Полученные результаты позволяют говорить о формировании НМ с участием микроорганизмов, которые выступали в качестве концентраторов REE, в процессе образования осадков с органическим веществом, вероятно, в обстановке дельты относительно крупной реки.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект № 23-63-10017.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы статьи утверждают об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Земель В. К. Анализ монацитов из золотоносных россыпей Алдана и Ю. Енисея // Журнал прикладной химии. 1936. Т. IX. № 11. С. 1969—1971.
2. Rosenblum S., Mosier S. E. Mineralogy and Occurrence of Eu-Rich Dark Monazite // Geol. Survey Prof. Paper. 1983. № 1181. 67 p.
3. Zi J.-W., Muhling J. R., Rasmussen B. Geochemistry of low-temperature (<350°C) metamorphic and hydrothermal monazite // Earth-Science Reviews. 2024. V. 249. № 104668.
4. Lazareva E. V., Zhmodik S. M., Prokopiev A. V., Karmanov N. S., Sergeenko A. I. Nodular monazite from placers in the Kular Ridge (Arctic Siberia, Russia): composition and age // Russian Geology and Geophysics. 2018. V. 59 P. 1330—1347. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2018.09.010>
5. Некрасов И. Я., Некрасова Р. А. Куларит — аутигенная разновидность монацита // Докл. АН СССР. 1983. Т. 283. № 3. С. 688—693.
6. Осовецкий Б. М., Меньшикова И. А. Куларит Вятско-Камской впадины // Вестник Пермского университета. Геология. 2011. № 4. С. 8—19.
7. Федянин А. Н., Соловьев М. Н. Гос Геол Карта России 1:200 000. Яно-Инди́гирская серия. Лист R-53-IX, X. М.: Московский ф-л ФГБУ «ВСЕГЕИ», 2016. 106 с.
8. Saryg-ool B. Yu., Bukreeva L. N., Myagkaya I. N., Tolstov A. V., Lazareva E. V., Zhmodik S. M. Influence of sample digestion on the determination of high contents of rare-earth and high field strength elements in geological samples by ICP-AES and ICP-MS (case study of the Tomtor deposit) // JSFU. Chemistry. 2020. № 4. P. 593—605. <https://doi.org/10.175.16/1998-2836-0208>
9. Скублов С. Г., Красоткина А. О., Макеев А. Б., Томсен Т. Б., Серре С. Х., Абдрахманов И. А. Геохимия редких элементов (LA-ICP-MS) в монаците из рудопоявления Ичетью, Средний Тиман // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2018. Т. 15. С. 338—341. <https://doi.org/10.31241/FNS.2018.15.084>
10. Gromet L. P., Dymek R. F., Haskin L. A., Korotev R. L. The “North American Shale Composite”: its compilation, major and trace element characteristics // Geochim. Cosmochim. Acta. 1984. V. 48. P. 2469—2482.
11. Haskin L. A., Haskin M. A., Frey F. A., Wildman T. R. Relative and absolute terrestrial abundances of the rare earths / In Ahrens L.H. (ed.). Origin and distribution of the elements. 1968. V. I. Pergamon, Oxford. P. 889—911.
12. Lazareva E. V., Zhmodik S. M., Dobretsov N. L., Tolstov A. V., Shcherbov B. L., Karmanov N. S., Gerasimov E. Yu., Bryanskaya A. V. Main minerals of abnormally high-grade ores of the Tomtor deposit (Arctic Siberia) // Russian Geology and Geophysics. 2015. V. 56. № 6. P. 844—873. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2015.05.003>.
13. Bauld J. Microbial mats: stromatolites. N.Y., 1981. P. 38—59.
14. Жмур С. И., Кравченко С. М., Розанов А. Ю., Жегалло Е. А. О генезисе редкоземельно-ниобиевых руд Томтора (север Сибирской платформы) // ДАН. 1994. Т. 336. № 3. С. 372—375.
15. Dobretsov N. L., Zhmodik S. M., Lazareva E. V., Bryanskaya A. V., Ponomarchuk V. A., Saryg-ool B. Yu., Kirichenko I. S., Tolstov A. V., Karmanov N. S. Structural and Morphological Features of the Participation of Microorganisms in the Formation of Nb—REE—Rich Ores of the Tomtor Field (Russia) // Doklady Earth Sciences. 2021. V. 496. Part 2. P. 135—138.
16. Ershova V. B., Khudoley A. K., Prokopiev A. V., Tuchkova M. I., Fedorov P. V., Kazakova G. G., Shishlov S. B., O’Sullivan P. Trans-Siberian Permian rivers: A key to understanding Arctic sedimentary provenance // Tectonophysics. 2016. V. 691. P. 220—233.
17. Schieber J. Iron Sulfide Formation // Encyclopedia of Geobiology. Springer Dordrecht. 2012. P. 486—502 <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-9212-1>
18. Paper M., Koch M., Jung P., Lakatos M., Nilges T., Brück T. B. Rare earths stick to rare cyanobacteria:

- Future potential for bioremediation and recovery of rare earth elements // *Front. Bioeng. Biotechnol.* 2023. V. 11:1130939. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2023.1130939>
19. Ohnuki T., Jiang M., Sakamoto F., Kozai N., Yamasaki S., Yu Q., Tanaka K., Utsunomiya S., Xia X., Yang K., He J. Sorption of trivalent cerium by a mixture of microbial cells and manganese oxides: Effect of microbial cells on the oxidation of trivalent cerium // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2015. V. 163. P. 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.04.043>
20. Tsuruta T. Selective accumulation of light or heavy rare earth elements using gram-positive bacteria // *Colloids Surfaces B: Biointerfaces.* 2006. V. 52. P. 117–122. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2006.04.014>

## CHARACTERS OF PARTICIPATION OF MICROORGANISMS IN THE FORMATION OF NODULAR MONAZITE (KULARITE), SAKHA (YAKUTIA) REPUBLIC, RUSSIA

S. M. Zhmodik<sup>1</sup>, Academician of the RAS A. Yu. Rozanov<sup>1,2</sup>, E. V. Lazareva<sup>1</sup>, P. O. Ivanov<sup>3</sup>,  
D. K. Belyanin<sup>1</sup>, N. S. Karmanov<sup>1</sup>, V. A. Ponomarchuk<sup>1</sup>, B. Yu. Saryg-ool<sup>1</sup>, E. A. Zhegallo<sup>2</sup>,  
O. S. Samylina<sup>2</sup>, T. N. Moroz<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Geology and Mineralogy named after. V.S. Sobolev Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russian Federation*

<sup>2</sup>*N.K. Koltsov Institute of Developmental Biology, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

<sup>3</sup>*Arctic Capital LLC, Yakutsk, Sakha (Yakutia) Republic, Russian Federation*

\*E-mail: zhmodik@igm.nsc.ru

The presented data showed the important role of microorganisms in the formation of nodular monazites (NM) (kularites) of the Kular Range (Republic of Sakha (Yakutia)). In the NM, microorganisms lithified by REE phosphate (monazite) were identified, represented by cyanobacteria, in the form of peculiar stromatolite-like microstructures, as well as framboidal iron sulfides in monazites. The isotopic composition of organic carbon in koularites corresponds to the biogenic one –  $\delta^{13}\text{C}$  from  $-22.2\text{‰}$  to  $-22.3\text{‰}$ .

**Keywords:** nodular monazite, kularite, microorganisms