ФЛЮИДНЫЙ РЕЖИМ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ В МЕТАСОМАТИТАХ И КВАРЦОЛИТАХ ЗАПАДНЫХ КЕЙВ, КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ

Зозуля Д.Р., Лялина Л.М., Савченко Е.Э.

Геологический институт КНЦ РАН, Анапты, zozulya@geoksc.apatity.ru

Породы Кейвской щелочногранитной провинции Балтийского щита занимают площадь порядка 2500 км², слагая несколько крупных обособленных массивов (Западнокейвский, Белые тундры, Понойский, Стрельнинский и др.) и многочисленные мелкие штоки, жилы и дайки. В ходе комплексного изучения редкометальных (Zr, REE, Y, Nb, Th) проявлений, связанных со щелочными гранитами, установлено три генетических типа рудных (редкометальных) объектов: 1) автометасоматиты (минерализованные граниты), 2) метасоматиты (альбититы, микроклиниты, апобазитовые метасоматиты), 3) пегматиты и кварцолиты. В данной работе изучены геохимические особенности (главным образом REE) поздне- и постмагматических образований (апобазитовые метасоматиты Ельозерского месторождения и кварцолиты Ровозерского проявления) и их редкоземельная минерализация.

Ельозерское редкометальное месторождение приурочено к линейной тектонической зоне между Кейвским и Центральнокольским террейнами Балтийского щита. Зона простирается на 12 км в ЮВ-СЗ направлении и имеет ширину от 200 до 1500 м. Месторождение генетически связано с позднеархейскими Кейвскими щелочными гранитами и состоит из нескольких сотен апогранитных и аплитовых жил протяженностью 50-500 м и мощностью 3-50 м во вмещающих габбро-анортозитах, амфиболитах и гнейсах. Выделены две группы рудных тел, различающихся по происхождению и минеральным парагенезисам: 1) минерализованные (циркон, торит) кварц-альбитовые с эгирином жилы (автометасоматиты); 2) высокоминерализованные (минералы Zr, REE, Nb, Th) кварц-эпидот-лепидомелановые с Ca-Na амфиболом жилы и тела неправильной формы (апобазитовые метасоматиты на контакте гранитов и основных пород). Формирование автометасоматитов соответствует поздне- и постмагматическому этапу эволюции рудомагматической системы. Содержание Zr в метасоматитах этого типа достигает 19000-38000 ppm. Апобазитовые метасоматиты формировались в наиболее низкотемпературных гидротермальных условиях и характеризуются высокими содержаниями таких редких элементов как REE (до 85000 ppm), Y (до 42000 ppm), Nb (до 62000 ppm), Zr (до 67000 ppm), Th (до 17000 ppm). Распределение REE в апобазитовых метасоматитах имеет V-образную форму (рис. 1), что характерно для пород, испытавших гидротермальную переработку фторсодержащими растворами [2, 5, 9].

В апобазитовых метасоматитах установлены следующие редкометальные минералы: рудообразующие (главные) фазы (от ранних к поздним: торит, циркон, фергусонит-(Y), самарскит-(Y), чевкинит-(Ce), алланит-(Ce)) и второстепенные (и акцессорные) фазы (монацит-(Ce), эшинит-(Y),

Рис. 1. Хондрит-нормализованное распределение REE в апобазитовых метасоматитах Ельозерского месторождения (а) и кварцолитах Ровозерского проявления (б).

Рис. 2. Хондрит-нормализованное распределение REE в минералах Ельзерского месторождения.

эшинит-(Ce), пирохлор, Nb-содержащий рутил, давидит-(La), уранинит, торогумит, гадолинит-(Ce), хинганит-(Ce), фторбритолит-(Ce), даналит, бастнезит-(Ce), гидроксилбастнезит-(Ce)). LREE накапливаются преимущественно в минералах группы чевкинита (до 45 мас. %), алланите (до 22 мас. %), ортите (4-29 мас. %); Y-Nb оксиды являются основными носителями Y (25-28 мас. %) и HREE (9-11 мас. %) (рис. 2).

Установленная последовательность кристаллизации минеральных парагенезисов указывает на процессы ремобилизации и фракционирования REE в ходе формирования апобазитовых метасоматитов:

1. Кристаллизация чевкинита-(Ce), торита, фергусонита-(Y), циркона и монацита-(Ce);
2. Замещение чевкинита-(Ce) ферриалланитом-(Ce) под воздействием гидротермальных растворов: $\text{чевкинит-(Ce)} + \text{Ca} + \text{Al} \rightarrow \text{ферриалланит-(Ce)} + \text{LREE} + \text{Fe} + \text{Si} + \text{Nb} + \text{Ti}$;
3. Замещение ферриалланита-(Ce) алланитом-(Ce): $\text{ферриалланит-(Ce)} + \text{Ca} + \text{Al} \rightarrow \text{алланит-(Ce)} + \text{HREE} + \text{Fe}$;
4. Кристаллизация гадолинита-(Ce) с последующим формированием по нему хинганита-(Ce) и высвобождением части REE и Fe;
5. Замещение ферриалланита-(Ce) минеральной ассоциацией ильменит + титанит + рутил со значительным высвобождением REE и Si;
6. Кристаллизация кварца и REE-карбонатов.

Последовательность кристаллизации минералов и их состав указывают на то, что формирование апобазитовых метасоматитов происходило из щелочных фторсодержащих флюидов при высокой активности CO_2 , Si, Ca и Al на некоторых этапах. Значительная роль фтора во флюиде подчеркивается присутствием в метасоматитах флюорита, фторапатита и бастнезита-(Ce). На высокую активность фтора также указывают значения отношения Y/Du в самарските-(Y) – 14-16 (по [8]). Поскольку REE-карбонаты кристаллизуются, в основном, в виде наиболее поздних прожилков, CO_2 является важным компонентом флюида на последних стадиях формирования метасоматитов. Текстуры взаимоотношения титанита, ильменита и рутила говорят о возможности прохождения реакций: ильменит + CO_2 + REE = рутил + REE-карбонат + магнетит и титанит + CO_2 + REE → рутил + REE-карбонат + SiO_2 (по [11]); и, соответственно, относительно высокой $f\text{CO}_2$.

Установленные минеральные ассоциации и особенности составов минералов позволяют выявить другие параметры флюида, в частности температуру и относительную фугитивность кислорода. Парагенезис кварца и эпидота позволяет предположить, что редкометальные руды месторождения испытали одну из последних стадий метасоматоза – кислотное выщелачивание. Несмотря на то, что эпидот кристаллизуется в широком температурном интервале 250-600 °C [6], присутствие в породе безполевошпатового минерального парагенезиса кальцит-магнетит-эпидот предполагает низкие температуры, до 310 °C, и высокую $f\text{O}_2$ (расчетные данные [1]).

Данные по составу редкометальных минералов свидетельствуют об изменении окислительных условий на разных стадиях формирования апобазитового метасоматита. Показано, что положительные Ce аномалии в минералах указывают на высокие окислительные условия при их формировании [3, 7, 10]. В метасоматите положительные Ce аномалии обнаружены в некоторых торитах, ферриалланите-(Ce), гадолините-(Ce), хинганите-(Ce) и эшините-(Ce), а отрицательные – в самарските-(Y) и в некоторых торитах (рис. 2). Повышенное содержание MnO в ильмените (до 5.10 мас. %) свидетельствует о понижении $f\text{O}_2$ в ходе его кристаллизации (по [4]). Более того, присутствие галенита в рутил-ильменит-титанитовых сростаниях и внутри измененного циркона указывает на значительную $f\text{S}_2$ и восстановительные условия. Таким образом, в целом окислительный характер флюида в случае Ельозерского месторождения может изменяться на некоторых стадиях формирования метасоматита.

Кварцолиты Ровозерского проявления приурочены к пологим контактам щелочных гранитов Западнокейвского массива и располагаются как внутри гранитов, так и в гнейсах экзоконтактовых зон. Кварцолитовые тела весьма разнообразны по форме, размеру (от 0.5 до 1.5 м) и составу. Кварцолиты представляют собой неравномернозернистые такситовые породы, содержащие не менее 50 об. % кварца и не более 10 об. % полевых шпатов и в качестве второстепенных минералов – эгирин, арфведсонит, аннит, магнетит, ильменит, флюорит. Значительное количество флюорита и других F- или OH-содержащих минералов указывает на активное участие флюида при формировании кварцолитов. Редкометальная минерализация в кварцолитах достигает 20-30 об. % и характеризуется разнообразным составом (более 10 минералов Y, Nb, REE, Zr, Th). Распределение REE в кварцолитах сходно с таковым для апобазитовых метасоматитов (рис. 1), при этом некоторые образцы имеют даже обратный наклон в распределении REE, то есть породы также испытали гидротермальную переработку фторсодержащими растворами.

Типоморфным сквозным минералом редкометальной ассоциации в кварцолитах является циркон. К нему добавляются развитые резко неравномерно (от первых граммов до десятков килограммов на тонну породы) и не повсеместно – эшинит-(Y), чевкинит-(Ce), фергусонит-(Y), фторбритолит-(Y), иттриалит-(Y), торит, монацит-(Ce), ксенотим-(Y), бастнезит-(Ce).

Фторбритолит-(Y) и иттриалит-(Y) являются главными носителями REE, их содержание в некоторых телах может достигать 10-15 об. %. Распределение редкоземельных элементов во фторбритолите-(Y) (рис. 3 а) характеризуется синусоидальной формой с преобладанием HREE над LREE и ярко выраженными минимумами для Pr и Nd. Распределение редкоземельных элементов в иттриалите-(Y) (рис. 3 б) сходно с таковым для фторбритолита-(Y), отличаясь меньшим количеством наиболее легких REE.

Рис. 3. Хондрит-нормализованное распределение REE во фторбритолите-(Y) (а) и иттриалите-(Y) (б) из кварцолитов Ровозерского проявления.

Ранее было показано, что отношения Y/Dy и La/Nd_n в бритолитах являются показателями состава флюида [12]. Вариации Y/Dy во фторбритолите-(Y) и иттриалите-(Y) составляют 7-11 и 7-16, соответственно, и указывают на высокую активность фтора во флюиде. La/Nd_n изменяется в пределах 1.5-2.5 во фторбритолите-(Y) и 0.8-1.8 в иттриалите-(Y), что говорит об отсутствии CO_2 во флюиде. При этом соотношение H_2O/F в среде кристаллизации иттриалита-(Y) значительно выше, чем для фторбритолита-(Y).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-05-00427) и Госзадания (тема НИР 0231-2015-0009).

Литература

1. Кольцов А.Б. Гидротермальное минералообразование в термобарогradientных полях // Геохимия. 2010. 11. С. 1169-1184.
2. Минеев Д.А. Геохимия апогранитов и редкометальных метасоматитов северо-западного Тарбагатай. М.: Наука. 1968. 183 с.
3. Berger A., Gnos E., Janots E., Fernandez A., Giese J. Formation and composition of rhabdophane, bastnäsite and hydrated thorium minerals during alteration: implications for geochronology and low-temperature processes // Chem. Geol. 2008. 254. P. 238-248.
4. Cassidy K.F., Groves D.I., Binns R.A. Manganoan ilmenite formed during regional metamorphism of Archean mafic and ultramafic rocks from Western Australia // Can. Mineral. 1988. 26. P. 999-1012.
5. Charoy B.L., Raimbault L. Zr-, Th-, and REE-rich biotite differentiates in the A-type granite pluton of Suzhou (Eastern China): the key role of fluorine // J. Petrol. 1994. 35. P. 919-962.
6. Frey M., Capitani C., Liou J.G. A new petrogenetic grid for low-grade metabasites // J. Metamorphic Geol. 1991. 9. P. 497-509.
7. Gieré R., Sorensen S.S. Allanite and other REE-rich epidote-group minerals. In «Epidotes», A. Liebscher & G. Franz, eds., Miner. Soc. Am., Rev. Mineral. Geochem. 2004. 56. P. 431-493.
8. Gramaccioli C.M., Diella V., Demartin F. The role of fluoride complexes in REE geochemistry and the importance of 4f electrons: some examples in minerals // Eur. J. Mineral. 1999. 11. P. 983-992.
9. Taylor R.P., Strong D.F., Fryer B.J. Volatile control of contrasting trace element distributions in peralkaline granitic and volcanic rocks // Contrib. Mineral. Petrol. 1981. 77. P. 267-271.
10. Uher P., Ondrejka M., Konečný P. Magmatic and postmagmatic Y-REE-Th phosphate, silicate and Nb-Ta-Y-REE oxide minerals in A-type metagranite: an example from the Turčok massif, the Western Carpathians, Slovakia // Mineral. Mag. 2009. 73. P. 1009-1025.
11. Wang R.C., Wang D.Z., Zhao G.T., Lu J.J., Chen Xiao M., Xu S.J. Accessory mineral record of magma-fluid interaction in the Laoshan I- and A-type granitic complex, Eastern China // Phys. Chem. Earth. 2001. A26. P. 835-849.
12. Zozulya D., Lyalina L., Savchenko Ye. Britholite-group minerals as sensitive indicators of changing fluid composition during pegmatite formation: evidence from the Keivy alkaline province, Kola Peninsula, NW Russia // Mineralogy and Petrology. 2017. Vol. 111 (4). P. 511-522.