Ti-Nb МИНЕРАЛЫ – СВИДЕТЕЛИ ЭВОЛЮЦИИ ПОЗДНИХ КАРБОНАТИТОВ ПЕТЯЙЯН-ВАРА (ВУОРИЯРВИ, КОЛЬСКИЙ РЕГИОН)

Козлов Е.Н.¹, Фомина Е.Н.¹, Сидоров М.Ю.¹, Шиловских В.В.²

¹ Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты, kozlov_e.n@mail.ru

² Ресурсный центр «Геомодель» СПбГУ, Санкт-Петербург

В карбонатитовых комплексах месторождения «критически важных» для современной промышленности высокозарядных (HFSE; Ti, Nb, Ta, Zr, Hf) и редкоземельных (REE; La-Lu + Y) элементов связаны главным образом с наиболее поздними карбонатитовыми дифференциатами [4]. В становлении последних ведущую роль играют карбо(гидро)термально-метасоматические процессы [3], зачастую протекающие полистадийно. В связи с этим расшифровка петрогенезиса поздних карбонатитов является сложной и увлекательной задачей, решение которой представляет как практический, так и фундаментальный интерес. Высокую эффективность при подобной петрогенетической расшифровке показало применение методов генетической минералогии к оксидам титана и ниобия [2, 5, 6], широко распространенных в поздних карбонатитах.

Объектом настоящего исследования послужили слабоизученные карбонатиты участка Петяйян-вара, располагающегося на восточном фланге щелочно-ультраосновного карбонатитового комплекса Вуориярви (юго-запад Мурманской области). Интрузив Вуориярви является одним из массивов девонской Кольской щелочной провинции. В его концентрически-зональной структуре присутствуют практически все разновидности пород, типичных для подобных объектов [1]: ядро массива на современном эрозионном срезе слагают оливиниты (I фаза внедрения), окруженные пироксенитами (промежуточное кольцо, II фаза) и фойдолитами (внешнее кольцо, III фаза). Следующий (IV) этап внедрения магмы породил нефелиновые сиениты и близкие им по составу породы, сосредоточенные главным образом в Колвикском массиве-сателлите. Наиболее поздними образованиями Вуориярви являются штокверкоподобные тела разнообразных карбонатитов (V фаза), секущие прочие породы и формирующие несколько обособленных полей (например, поля Тухту- и Неске-вара). В большинстве своем это кальциокарбонатиты с рудной специализацией на апатит (P), магнетит (Fe), пироксид и гаттчетолит (Nb, Ta). Таким образом, массив Вуориярви как по строению, так и по вещественному составу является типичным представителем щелочно-ультраосновной карбонатитовой формации.

В большинстве карбонатитовых полей поздние разновидности встречаются в резко подчиненных количествах. Исключение составляют карбонатиты участка Петяйян-вара, выделяющиеся разнообразием минеральных парагенезисов и масштабами проявления поздней минерализации. Они необычны как для массива Вуориярви, так и для Кольской щелочной провинции в целом. В пределах поля Петяйян-вара распространены магнезиокарбонатиты, однако неизменные доломитовые карбонатиты на участке Петяйян-вара редки. Породы претерпели по меньшей мере три этапа метасоматической переработки: (1) щелочной алюмосиликатный метасоматоз с сопряженной апатитизацией, (2) Ba-REE-Sr метасоматоз и (3) гидротермальное воздействие флюида, пересыщенного кремнеземом и редкими землями. Каждый из этих процессов привел к появлению в породах «своего» парагенезиса минералов.

В карбонатитах Петяйян-вара основной объем оксидов титана и ниобия сформировался при щелочно-алюмосиликатном метасоматозе, являющемся самым ранним из наложенных процессов. Следовательно, интересующие нас минералы были свидетелями всего пути становления поздних карбонатитов. При этом оксиды титана в карбонатитах, претерпевших этот процесс, являются пороодообразующими минералами, что геохимически выражается в резком обогащении пород TiO₂ (0.9-4.4 мас. %). Помимо того, титанистые разновидности пород обогащены и другими специфическими для карбонатитов компонентами: SiO₂ (8.1-35.1 мас. %), Al₂O₃ (2.6-7.7 мас. %), K₂O (2.0-5.9 мас. %). На минералогическом уровне это отражено в присутствии, наряду с желези-

стым доломитом и кальцитом, безнатриевого микроклина, флогопита, и, в подчиненных количествах, альбита, титанистого эгирина и кварца. Также лишь среди титанистых проб установлены образцы, резко обогащенные апатитом (P_2O_5 до 7.5 мас. %), хотя в большей части этих пород содержание фосфора не столь велико. Вместе с тем, титанистые карбонатиты имеют повышенные относительно прочих карбонатитов Петяйян-вара концентрации железа, сосредоточенного в анкеритовом минерале доломита и в оксидах-гидрооксидах Fe. По отношению к Ba-Sr-REE-карбонатитам, наиболее распространенным на участке Петяйян-вара, богатые титаном разновидности характеризуются низкими концентрациями BaO (0.1-2.8 мас. %), SrO (до 0.9 мас. %), REE_2O_3 (0.2-1.4 мас. %), сходными с таковыми в неизмененных доломитовых карбонатитах. К настоящему моменту у авторов нет однозначного ответа, послужили ли последние для титанистых разновидностей протолитом или последние сформировались аутометасоматически по карбонатитам дополнительной фазы внедрения, однако высокая значимость флюидной переработки в истории образования титанистых карбонатитов несомненна. Необходимо отметить, что на удалении первых метров от титанистых разновидностей в «обычных» доломитовых карбонатитах наблюдаются тонкие TiO_2 -доломит-кальцитовые прожилки, сформировавшиеся по зонам трещиноватости. Такие прожилки являются индикаторами флюидной мобильности титана. В единичных случаях эта же трещиноватость контролирует богатую пирохлоровую минерализацию.

Так как оптическая диагностика оксидов титана в исследованных породах оказалась затруднительной, а также ввиду единства химического состава анатаза, брукита и рутила, при их определении мы использовали методы, опирающиеся на структурные характеристики фаз: рамановскую спектроскопию (РС) и дифракцию отраженных электронов (EBSD). Первый применялся для экспрессной идентификации, второй позволил наглядно визуализировать соотношения полиморфов TiO_2 . Исследования проводились в Ресурсном центре СПбГУ «Геомодель»: РС – на спектрометре Horiba Jobin-Yvon LabRam HR 800 (аналитик В.Н. Бочаров), дифракции – с помощью электронного микроскопа (СЭМ) Hitachi S-3400N с детектором EBSD Oxford HKL Nordlys Nano. Анализ химической неоднородности минералов производился по BSE-изображениям и картам распределения элементов, одновременно со съемкой которых осуществлялось определение химических составов фаз методами ЭДС (РЦ СПбГУ «Геомодель», СЭМ Hitachi S-3400N с приставкой AzTec Energy 350) и ВДС (ГИ КНЦ РАН, СЭМ LEO-1450, микроанализатор Cameca MS-46; аналитик А.В. Базай).

РС показала, что оксиды Ti представлены тремя полиморфными модификациями: анатазом, рутилом и брукитом. Наиболее распространен брукит. В титанистых карбонатитах установлено целых четыре морфотипа выделений этого минерала. Это (I) амёбовидные обособления, (II) ксеноморфные каймы обрастаний вокруг зерен карбонатов, (III) сегрегации необычных для брукита удлиненных кристаллов и (IV) мелкие идиоморфные индивиды (рис. 1а-г). Типы I-III присутствуют преимущественно в основной ткани породы, в то время как IV наблюдаются исключительно в призальбандовых участках секущих кальцитовых прожилок совместно с поздней ассоциацией доломита. В единой с брукитом IV структурной позиции обнаружены единичные идиоморфные зерна пирохлора хорошей сохранности. Большинство из них зональны: (а) субмикронные зародыши слагает Th-разновидность с избыточным Si и без F, (б) основной объем занимает Ca-F-пирохлор, замещенный по краям и трещинам (в) Pb-пирохлором без фтора.

При детальном исследовании анатомии амёбовидных обособлений оксидов титана I типа в их структуре были установлены три полиморфные модификации TiO_2 (рис. 1 д, е). Зерна анатаза имеют облик обломков, наиболее крупные из которых включены в брукитовые обособления, а мелкие образуют скопления вне таковых (рис. 1 д). Брукит слагает более 80 об. % обособлений. При этом он сформировался как минимум в два этапа. Брукит ранней генерации Brk-1 химически однороден и подвержен развитию по нему радиально-лучистых параморфоз губчатого рутила, содержащего примеси Ca, Si и P (рис. 1 е).

Рис. 1. Морфотипы оксидов титана (Ti ox.) из титанистых карбонатов: (а) амебовидные обособления; (б) ксеноморфные каймы обрастаний вокруг зерен карбонатов; (в) сегрегации удлинённых кристаллов брукита Brk; (г) идиоморфные индивиды брукита. BSE-изображения. Анатомия амебовидных обособлений TiO₂: (д) и (е), контрастные BSE-изображения. На врезках – карты распределения фаз в пределах тех же участков, полученные методом EBSD: желтое – брукит (Brk), красное – анатаз (Ant), синее – рутил (Rt). Гистограмма распределения содержаний Nb₂O₅ в оксидах титана – (ж). Пример распределения Nb₂O₅ в «пропитывающей» кайме, развивающейся как по анатазу, так и по брукиту в сегрегациях оксидов титана из TiO₂-доломит-кальцитовых прожилок – (з). В квадратных скобках – содержания Nb₂O₅ (в мас.%). На врезке – морфология таких сегрегаций. Размер масштабных линеек 100 мкм.

Брукит поздней генерации Brk-2 обростает и Brk-1, и развивающийся по нему рутил. Вдобавок он весьма неоднороден по содержанию Nb, что и определяет его мозаичный облик на BSE-изображениях. В то же время результаты EBSD показали, что несмотря на блочное строение амбобитовидных обособлений, в настоящий момент они состоят из единичных монокристаллов, в которых совместно «спаяны» брукиты обеих генераций. По всей видимости, вызвавшая наблюдающуюся картину перекристаллизация произошла уже после образования поздней генерации брукита, который формировался синхронно с брукитом IV.

В исследованных зернах оксидов титана содержание Nb_2O_5 варьирует от 0.8 до 5.2 мас. %. Таким образом, из-за максимальной распространенности брукит является основным концентратором ниобия в титанистых породах. При этом распределение оксида ниобия в исследованной выборке оказалось бимодальным с выраженными максимумами в 2.2 и 4.3 мас. % (рис. 1 ж). Также установлена тенденция к обогащению ниобием поздней генерации брукита. Ключом к пониманию механизма накопления ниобия служит его распределение в гломеробластовых скоплениях оксидов титана из TiO_2 -доломит-кальцитовых прожилок, распространенных в доломитовых карбонатитах из окружения титанистых разновидностей. Здесь анатаз и брукит представлены в равных долях, а рутил отсутствует (рис. 1 з). Анатаз формирует веретеновидные кристаллы превосходной огранки, в то время как брукит либо пойкилитово включает его, либо сосуществует с ним в виде идиоморфных изометричных зерен. Отметим, что внешний облик гломер TiO_2 сходен с обликом брукита III морфотипа (cf. рис. 1 в и врезку на рис. 1 з), позволяя для последнего предполагать параморфический генезис. Вероятно, изначально анатаз в титанистых карбонатитах был распространен шире, но наложившиеся процессы флюидной переработки повлияли на его судьбу драматически. Интерес представляет наличие в обсуждаемых гломерах кайм, пропитывающих с краев и анатаз, и брукит. В данных каймах содержание Nb возрастает ровно на порядок! (рис. 1з). По нашему мнению, это является прямым свидетельством ответственности остаточной флюидной фазы за обогащение пород Nb. На это же указывает присутствие в доломитовых карбонатитах цепочечной пироксоловой минерализации без оксидов титана. Данный пироксолог идентичен ранее описанному в титанистых карбонатитах вплоть до зональности.

В конечном итоге (1) сосуществование трех полиморфов TiO_2 и их параморфические переходы свидетельствуют о резких изменениях физико-химических условий при минералообразовании; (2) в формировании титанистых карбонатитов и комплементарных им пород принимал участие остаточный Ti-Nb флюид; (3) флюидное воздействие сопровождалось разделением Ti и Nb.

Работа выполнена в ГИ КНЦ РАН в рамках государственного заказа № 0231-2015-0009 при поддержке РФФИ (грант 16-35-00132).

Литература

1. Афанасьев Б.В. Минеральные ресурсы щелочно-ультраосновных массивов Кольского полуострова / Б.В. Афанасьев. СПб.: «Роза ветров», 2011. 224 с.
2. Хромова Е.А., Дорошкевич А.Г., Шарыгин В.В., Изброев И.А. Особенности эволюции состава минералов группы пироксолов в карбонатитах Белозиминского массива (Восточный Саян) // Зап. РМО. 2017. № 1. С. 84-102.
3. Goodenough K.M., Wall F., Merriman D. The Rare Earth Elements: Demand, Global Resources, and Challenges for Resourcing Future Generations // Natural Resources Research. 2018. V. 27. № 2. P. 201-216.
4. Le Bas M.J. Ferrocarnatites: Geochemistry and magma-fluid state // Memoir Geological Society of India. 1999. V. 43. P. 785-802.
5. Melgarejo J.C., Costanzo A., Bambi A.C.J.M., Gonçalves A.O., Neto A.B. Subsolidus processes as a key factor on the distribution of Nb species in plutonic carbonatites: The Tchivira case, Angola // Lithos. 2012. V. 152. P. 187-201.
6. Werner M., Cook N.J. Nb-rich brookite from Gross Brückaros, Namibia: substitution mechanisms and Fe^{2+}/Fe^{3+} ratios // Mineralogical Magazine. 2001. V. 65. № 3. P. 437-440.