ВИДОВОЕ РАЗНООБРАЗИЕ МИНЕРАЛОВ СУПЕРГРУППЫ ПИРОХЛОРА В КОВДОРСКОМ ФОСКОРИТ-КАРБОНАТИТОВОМ КОМПЛЕКСЕ

Коноплева Н.Г.¹, Яковенчук В.Н.², Калашников А.О.², Пахомовский Я.А.², Базай А.В.²,
Паниковровский Т.Л.¹, Михайлова Ю.А.²

¹ Центр наноматериаловедения КНЦ РАН, Апатиты, konoplyova55@mail.ru

² Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты

Общая формула минералов супергруппы пирохлора – $A_{2-m}B_2X_{6-w}Y_{1-n}$. Их номенклатура [5] основана на соотношении ионов в позициях **A**, **B** и **Y**. Позицию **B** занимают **Ta**, **Nb**, **Ti**, **Sb**⁵⁺, **W**, а также **V**⁵⁺, **Sn**⁴⁺, **Zr**, **Hf**, **Fe**³⁺, **Mg**, **Al** и **Si**. Исходя из пропорции доминирующих атомов в позиции **B** в супергруппе пирохлора выделяют группы: *пирохлора* ($M^{5+} > M^{4+}$ и $M^{5+} > M^{6+}$ при доминировании **Nb** среди катионов M^{5+}), *микролита* ($M^{5+} > M^{4+}$ и $M^{5+} > M^{6+}$ при доминировании **Ta** среди катионов M^{5+}), *ромеита* ($M^{5+} > M^{4+}$ и $M^{5+} > M^{6+}$ при доминировании **Sb** среди катионов M^{5+}), *бетафита* ($M^{4+} > M^{5+}$ и $M^{4+} > M^{6+}$ при доминировании **Ti** среди катионов M^{4+}) и *эльсмореита* ($M^{6+} > M^{4+}$ и $M^{6+} > M^{5+}$ при доминировании **W** среди катионов M^{6+}). Дальнейшая классификация минеральных видов в каждой из перечисленных групп проводится по соотношению ионов в позициях **A** и **Y**. Позиция **Y** обычно занята анионами (**OH**, **F**, **O**), но также может быть вакантной или занятой **H₂O** и крупными одновалентными катионами (**K**, **Cs**, **Rb**). Доминирующий в позиции **Y** компонент определяет первый префикс в названии минерального вида (**OH** – гидроксид, **F** – фтор, **O** – оксид, – кено, **H₂O** – гидро). Позицию **A** могут занимать катионы **Na**, **Ca**, **Pb**²⁺, **Sn**²⁺, **Sb**³⁺, **Y**, **U**, **Sr**, **Ba**, **Fe**²⁺, **Ag**, **Mn**, **Bi**³⁺, **REE**, **Sc**, **Th**, **H₂O**, или же она может быть частично вакантной. Доминирующий в позиции **A** компонент (с учетом валентных групп аналогично позиции **B**) определяет второй префикс в названии минерального вида (**Ca** – кальций, **Na** – натрий, – кено, **Pb** – свинец, **H₂O** – гидро и т.д.). Для позиции **X** характерен **O**, но могут также присутствовать **OH** и **F**.

Минералы супергруппы пирохлора являются обычными акцессорными минералами всех типов фоскоритов и карбонатитов Ковдорского массива [2-4, 6-8]. При проведении объёмного минералогического картирования магнетит-апатит-бадделейтового месторождения мы отобрали 540 образцов зерна в интервале абсолютных отметок от -80 до -650 метров [8]. Изготовленные из этих

Рис. 1. Классификационная диаграмма минералов супергруппы пирохлора из пород фоскорит-карбонатитового комплекса Ковдорского массива.

образцов полированные шлифы были изучены при помощи электронного микроскопа LEO-1450 с энергодисперсионным микроанализатором Quantax 200 и волнодисперсионного микроанализатора «Самес» MS-46. Полученные данные показали, что подавляющее большинство минералов супергруппы пироклора представлено собственно пироклорами, им соответствует около 92 % из 329 анализов. Микролитам и бетафитам соответствует примерно по 4 % анализов (рис. 1, табл. 1).

Минералы группы *пироклора* встречаются во всех типах пород фоскорит-карбонатитового комплекса (рис. 1, 2). Они представлены округлыми, удлинёнными и неправильной формы зёрнами, идиоморфными кубооктаэдрическими и усечёнными октаэдрическими кристаллами, пойкилитовыми и скелетными (мета)кристаллами, микропрожилками и выделениями по трещинкам, оторочками вокруг бадделеита и закономерными срастаниями с ним, частичными псевдоморфозами по бадделеиту и луешиту, реликтами в цирконолите (рис. 3). Из минералов этой группы в ковдорских фоскорит-карбонатитах и вмещающих их фоидолитах и диопсидитах встречаются 8 минеральных видов: оксикальциопироклор (ОСР), оксинатропироклор (ОНР), гидроксикальциопироклор (НСР), гидроксинатропироклор (HNP), гидроксикенопироклор (НКР), фторкальциопироклор (FCP), фторнатропироклор (FNP) и фторкенопироклор (FKP). Преобладают НСР, HNP и ОСР.

Минералы группы *микролита* – фторкальциомикролит (FCM), гидроксикальцио-микролит (НСМ) и гидроксикеномикролит (НКМ) обнаружены в кальцит-магнетит-апатит-(форстеритовых) фоскоритах и жильных кальцитовых карбонатитах (рис. 2). Они представлены обогащёнными танталом зонами в кристаллах пироклоров или каймами вокруг них, а также вокруг бадделеита; неправильными или округлыми выделениями в магнетите, в ламелях ильменита, в цирконолите или по краю его зёрен (рис. 3). Размер выделений микролитов не превышает 40 мкм.

Минералы группы *бетафита* – оксикальциобетафит (ОСВ) и его катион-дефицитный аналог встречаются в фоскоритах и карбонатитах промежуточной и осевой зон рудного тела (рис. 2). Они представлены отдельными зёрнами неправильной, округлой и удлинённой формы, обогащёнными титаном зонами в кристаллах пироклоров, зонами вокруг кристаллов бадделеита и срастаниями с цирконолитом (рис. 3). Размер выделений – до 85 мкм.

Рис. 2. Изменение содержаний Nb, Ta и Ti в минералах супергруппы пироклора и местоположение пироклоров, микролитов и бетафитов в фоскорит-карбонатитовом штоке Ковдора. Проекция на горизонт -100 м (вверху) и вертикальный разрез А-В (внизу).

Таблица 1. Химический состав минералов супергруппы пироклора (мас. %) и соответствующие формульные коэффициенты (*apfu*), рассчитанные на основе $B=2$, $X=6$ и $Y=1$.

Минерал	ОСР	ОНР	НСР	ННР	НKP	FCP	FNP	FKP	HCM	HKM	FCM	OCB
F, мас. %	1.51	—	2.00	0.09	0.03	1.99	2.48	2.31	0.42	0.43	2.47	—
Na ₂ O	3.59	5.12	7.31	8.03	0.89	3.45	9.90	—	0.51	0.66	3.46	—
MgO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.24	0.29	—
Al ₂ O ₃	0.21	—	—	—	—	0.11	—	—	0.19	—	—	—
SiO ₂	—	0.19	—	—	0.35	—	—	—	—	1.62	—	—
CaO	13.70	8.83	15.18	10.05	8.47	15.78	8.60	8.58	9.80	4.41	11.33	12.30
TiO ₂	3.50	6.71	1.92	3.83	8.32	0.90	5.66	4.36	1.03	5.00	1.00	16.07
MnO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.35	—	—
Fe ₂ O ₃	2.09	1.16	0.83	—	1.70	0.32	—	1.62	0.50	2.23	7.01	4.60
ZrO ₂	—	1.32	0.73	—	1.29	—	—	—	—	1.09	7.68	—
Nb ₂ O ₅	42.34	31.49	60.82	56.72	32.21	53.79	57.11	43.72	17.95	19.34	11.26	21.24
BaO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7.12	—	—
La ₂ O ₃	—	—	0.17	—	—	—	—	—	—	0.46	—	3.59
Ce ₂ O ₃	1.37	0.34	1.60	3.01	0.45	2.88	2.63	1.45	0.65	3.07	—	6.70
Pr ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.51	—	—
Nd ₂ O ₃	0.41	0.13	0.11	—	0.10	—	—	—	—	1.03	—	—
Ta ₂ O ₅	12.76	16.25	7.35	7.48	14.81	6.59	3.20	11.23	53.29	33.39	51.21	7.80
PbO	—	—	—	—	0.88	—	—	—	—	—	—	—
ThO ₂	14.35	1.48	—	4.66	2.57	1.33	3.67	—	8.09	6.11	—	22.92
UO ₂	0.45	24.64	—	3.84	20.86	0.01	4.94	26.90	5.62	—	—	—
-O=F ₂	0.64	—	0.84	0.04	0.01	0.84	1.04	0.97	0.18	0.18	1.04	—
Σ	95.64	97.67	97.18	97.67	92.91	86.31	97.16	99.20	97.86	86.86	94.66	95.22
Ca, <i>apfu</i>	1.08	0.74	1.02	0.71	0.67	1.24	0.60	0.67	0.88	0.36	0.83	0.97
Na	0.51	0.79	0.89	1.02	0.13	0.49	1.24	—	0.08	0.10	0.46	—
Ba	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.21	—	—
Mn	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.02	—	—
La	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.01	—	0.10
Ce	0.04	0.01	0.04	0.07	0.01	0.08	0.06	0.04	0.02	0.09	—	0.18
Pr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.01	—	—
Nd	0.01	—	—	—	—	—	—	—	—	0.03	—	—
Pb	—	—	—	—	0.02	—	—	—	—	—	—	—
Th	0.24	0.03	—	0.07	0.04	0.02	0.05	—	0.15	0.11	—	0.38
U	0.01	0.43	—	0.06	0.34	—	0.07	0.44	0.10	—	—	—
vac	0.10	—	0.05	0.07	0.79	0.17	—	0.85	0.76	1.06	0.71	0.38
ΣA	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.02	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
Nb	1.41	1.13	1.72	1.68	1.07	1.79	1.67	1.45	0.68	0.68	0.35	0.70
Ta	0.26	0.35	0.13	0.13	0.30	0.13	0.06	0.22	1.21	0.71	0.95	0.16
Ti	0.19	0.40	0.09	0.19	0.46	0.05	0.27	0.24	0.06	0.29	0.05	0.89
Zr	—	0.05	0.02	—	0.05	—	—	—	—	0.04	0.26	—
Si	—	—	0.02	—	0.03	—	—	—	—	0.12	—	—
Fe ³⁺	0.12	0.07	0.04	—	0.09	0.02	—	0.09	0.03	0.13	0.36	0.25
Al	0.02	—	—	—	—	0.01	—	—	0.02	—	—	—
Mg	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.03	0.03	—

ΣB	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
*O ²⁻	6.00	6.00	5.86	5.94	5.36	6.00	5.83	5.80	5.74	4.24	4.00	5.91
*(OH) ⁻	—	—	0.14	0.06	0.64	—	0.17	0.20	0.26	1.76	2.00	0.09
ΣX	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00
*O ²⁻	0.36	0.54	—	—	—	0.20	—	—	—	—	—	0.50
*(OH) ⁻	0.29	0.46	0.72	0.98	0.99	0.34	0.49	0.47	0.89	0.93	0.47	—
F ⁻	0.35	—	0.28	0.02	0.01	0.46	0.51	0.53	0.11	0.07	0.53	—
ΣY	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.50

*Расчётные значения. Прочерк — содержание ниже предела обнаружения.

Рис. 3. Минералы супергруппы пироксена.

а – оксикальциопироксид (ОСР) в Маг-Дол-Срп породе; б – гидроксикальциопироксид (НСР) в жильном кальцитовом карбонате; с – гидросинатропироксид (ННР) в Маг-Дол-Срп породе; д – гидроксикальциопироксид (НСР) и фторкальциопироксид (ФСР) в Маг-Фо фоскорите; е – гидроксикенопироксид (НСР) и гидросинатропироксид (ННР) во флогопитите; ф – гидроксикенопироксид (НСР) в доломитовом карбонате; г – гидроксикальциомикролит (НСМ) в Маг-Ап-Фо фоскорите; х – фторкальциомикролит (ФСМ) в Кал-Маг-Ап-Фо фоскорите; и – гидроксикеномикролит (НСМ) в Кал-Маг-Ап-Фо фоскорите; ж – гидроксикальциобетафит (НСВ) в Маг-Ап-Фо фоскорите; к, л – гидроксикенобетафит (НСВ) в Маг-Фо фоскорите.

Практически все выделения пирохлора имеют зональное строение, обусловленное различиями химического состава. Наблюдается два типа зональности: *первичная*, сформированная в процессе кристаллизации минералов (кристаллы с четко выраженными зонами, рис. 3d), и *вторичная*, возникающая в процессе декатионизации и гидратации минерала (зоны сложной конфигурации, рис. 3е) или в результате обрастания первичного пирохлора более поздними генерациями (рис. 3е). Чаще всего оба типа зональности встречаются совместно. Зачастую микролиты и бетафиты соседствуют с пирохлорами в пределах одного шлифа и даже одного зерна, слагая в нем различные зоны (рис. 3 г, л).

Литература

1. Кирнарский Ю.М., Афанасьев Б.В., Меньшиков Ю.П. Акцессорный ториевый бетафит из карбонатитов // Материалы по минералогии Кольского полуострова. Л. Наука. 1968. С. 258-264.
2. Осокин А.С. Акцессорная редкометальная минерализация карбонатитов одного из массивов щёльно-ультраосновных пород (Кольский полуостров) / Минералогия и геохимия. Изд. ЛГУ. 1979. С. 27-38.
3. Стрельникова Л.А., Полежаева Л.И. Акцессорные минералы группы пирохлора из карбонатитов некоторых щёльно-ультраосновных массивов / Вещественный состав щелочных интрузивных комплексов Кольского полуострова. Апатиты. КФАН СССР. 1981. С. 81-88.
4. Субботин В.В., Субботина Г.Ф. Минералы группы пирохлора в фоскоритах и карбонатитах Кольского полуострова // Вестник МГТУ. 2000. Т. 3. № 2. С. 273-284.
5. Atencio D., Andrade M.B., Christy A.G., Gier R., Kartashov P.M. The pyrochlore supergroup of minerals: nomenclature // The Canadian Mineralogist. 2010. V. 48. P. 673-698; doi: 10.3749/canmin.48.3.673.
6. Ivanyuk G.Yu., Yakovenchuk V.N., Pakhomovsky Ya.A. Kovdor. Laplandia Minerals, Apatity, 2002. 326 p.
7. Ivanyuk G.Yu., Yakovenchuk V.N., Panikorovskii T.L., Konoplyova N.G., Pakhomovsky Ya.A., Bazai A.V., Bocharov V.N., Krivovichev S.V. Hydroxynatropyrochlore, $(\text{Na,Ca,Ce})_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH})$, a new member of the pyrochlore group from the Kovdor phoscorite-carbonatite pipe (Kola Peninsula, Russia) // Mineralogical Magazine. 2018 (in print).
8. Mikhailova J.A., Kalashnikov A.O., Sokharev V.A., Pakhomovsky Ya.A., Konopleva N.G., Yakovenchuk V.N., Bazai A.V., Goryainov P.M., Ivanyuk G.Yu. 3D mineralogical mapping of the Kovdor phoscorite-carbonatite complex (Russia) // Mineralium Deposita. 2016. V. 51 (1). P. 131-149.