

Фазовая и внутрифазовая неоднородность минералов группы пирохлора и возраст формирования редкометальной минерализации массива Вуориярви, Кольский п-ов

Сорохтина Н.В.¹, Беляцкий Б.В.², Антонов А.В.², Лепехина Е.В.², Кононкова Н.Н.¹

¹ ГЕОХИ РАН, Москва, nat_sor@rambler.ru

² ВСЕГЕИ, Санкт-Петербург, bbelyatsky@mail.ru

Аннотация. Установлен полистадийный генезис пирохлоровых кальцит-доломитовых карбонатитов массива Вуориярви. Эволюция состава минералов гр. пирохлора проходит с накоплением Nb и уменьшением U, Pb, согласно схемам изоморфизма: $2\text{Ti}^{4+} + \text{U}^{4+} \leftrightarrow 2\text{Nb}^{5+} + \text{Ca}^{2+}$ и $\text{U}^{4+} + \text{вакансия} \leftrightarrow 2\text{Ca}^{2+}$. Вторичные разновидности обогащены Ba, Sr, Th, LREE. Краевые и измененные зоны кристаллов представлены катион-дефицитным и Si-обогащенным пирохлором. Обнаружены многочисленные включения фторапатита, кальцита, доломита, Sr-Ca-Ba карбонатов, бадделеита, цирконолита, ниобиевого рутила, ильменита, а также замещение цирконом и хошелагоитом. U-Pb датировки единичных зерен пирохлора из карбонатитов (SIMS, SHRIMP-II) показали дисперсию возраста от 410 до 350 млн. лет и менее, связанную с нарушением Th/U отношения в минерале за счет катионнообменных процессов и вторичных преобразований матрицы минерала. Локальное датирование кристаллов пирохлора позволяет установить последовательность постмагматических низкотемпературных преобразований структуры и состава пирохлора, так как закрытие U-Pb системы минерала контролируется взаимодействием с остаточными щелочными флюидами.

Ключевые слова: Кольский п-ов, редкометальные карбонатиты, минералы группы пирохлора, включения, зональность, возраст.

Phase and intraphase heterogeneity of the pyrochlore group minerals and the age of the rare-metal mineralization at the Vuoriyarvi massif, Kola Peninsula

Sorokhtina N.V.¹, Belyatsky B.V.², Antonov A.V.², Lepekhina E.N.², Kononkova N.N.¹

¹ Vernadsky Institute of Geochemistry, Moscow, nat_sor@rambler.ru

² Karpinsky Geological Institute (VSEGEI), St-Petersburg, bbelyatsky@mail.ru

Abstract. The genesis of rare-metal calcite-dolomite carbonatites from the Vuoriyarvi massif has been multistage. The composition evolution of pyrochlore group minerals are characterized by increasing Nb and decreasing U, Pb, according to substitution reactions: $2\text{Ti}^{4+} + \text{U}^{4+} \leftrightarrow 2\text{Nb}^{5+} + \text{Ca}^{2+}$ and $\text{U}^{4+} + v$ (vacancy) $\leftrightarrow 2\text{Ca}^{2+}$. The secondary varieties of pyrochlore are enriched by Ba, Sr, REE, Th. The marginal and fractured zones of pyrochlore crystals are represented by phases with a cation deficiency and increased Si. Many inclusions are found in pyrochlore crystals, i.e. fluorapatite, calcite, dolomite, Sr-Ca-Ba carbonates, baddeleyite, zirconolite, Nb-rich rutile, ilmenite. Marginal and transition zones of pyrochlore grains are replaced by zircon and hochelagaite. The pyrochlore age varies within the 410-320 Ma interval (U-Pb SHRIMP-II), while individual grain from the rocks of the earliest magmatic stages has an age of about 410 Ma, but from calcite and dolomite carbonatites pyrochlores are younger: 350 ± 8 Ma and 324 ± 6 Ma, respectively. This age dispersion appears to be associated with a disturbed Th/U ratio due to high ability for cation-exchange processes of crystalline matrix and secondary transformations of pyrochlore as well.

Key-words: Kola Peninsula, rare-metal carbonatites, pyrochlore group minerals, inclusions, zoning, age.

На территории интрузивного щелочно-ультраосновного с карбонатитами массива Вуориярви выделяются несколько участков с различной рудной минерализацией: Тухтавара – апатит-титаномагнетитовыми рудами, Пятиянваря – с редкоземельной минерализацией и Нескевара – с пирохлоровыми рудами (Афанасьев, 2011). Изучен химический состав минералов гр. пирохлора ($\text{Nb} > \text{Ta} > \text{Ti}$) из обогащенных этим минералом кальцит-доломитовых карбонатитов участка Нескевара. Рудные разновидности пород представлены среднезернистым карбонатитом с равномерно вкрапленными крупными (до 0.5 см) кристаллами пирохлора насыщенного коричневого цвета. Под ми-

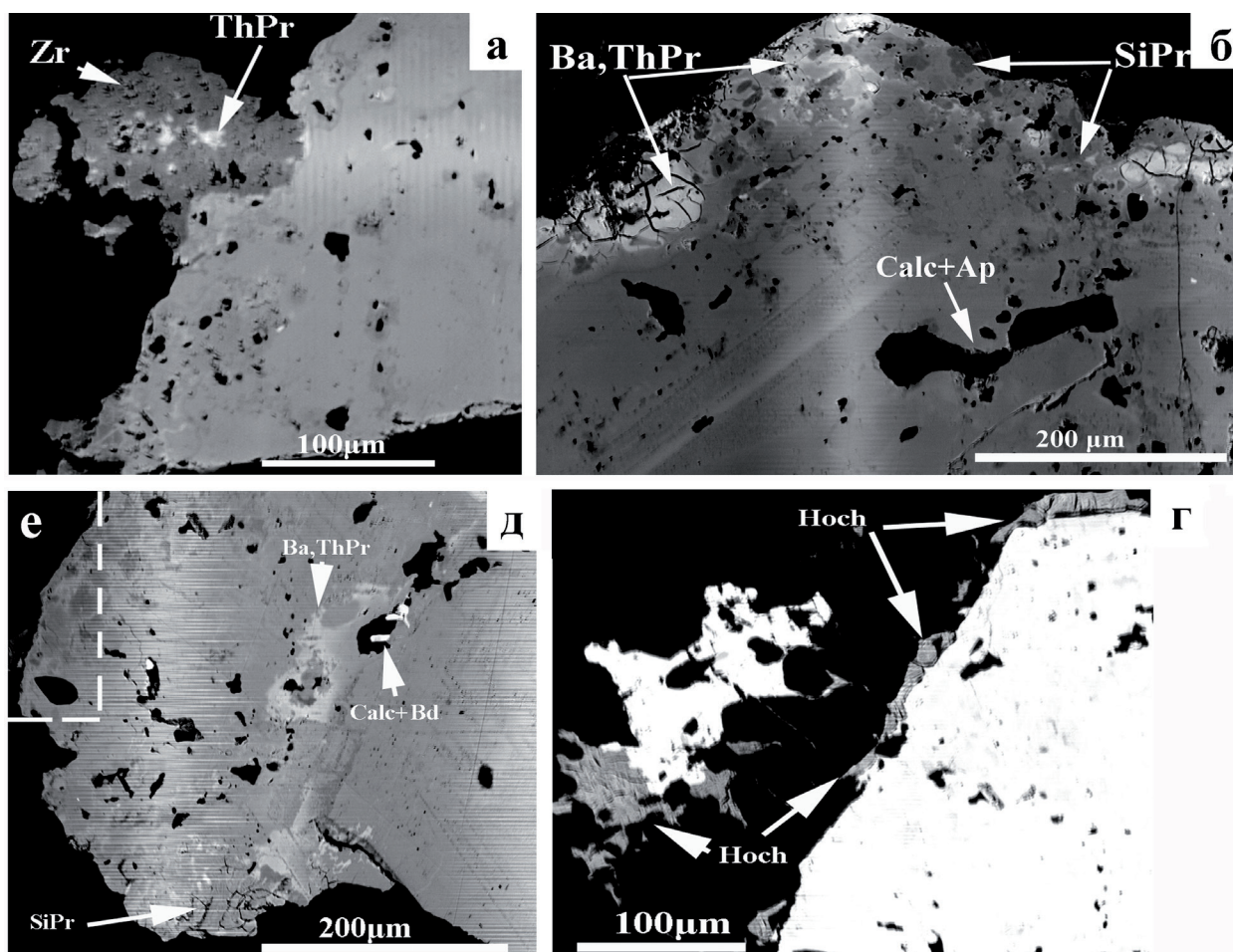


Рис. 1. Изображение в отраженных электронах. а, г – пироклор из кальцит-доломитовых карбонатитов участка Нескевара, замещенный цирконом (Zr) с Th-обогащенным пироклором (ThPr) и хошеллагаитом (Hoch); б, д – пироклор с Th, Ba и Si-обогащенными зонами (Ba, ThPr и SiPr), включениями кальцита (Calc), фторапатита (Ap), бадделеита (Bdd).

Fig. 1. BSE images of pyrochlore from calcite-dolomite carbonatites of the Neskevara replacement by zircon (Zr), Th-rich pyrochlore and hochelagaite (Hoch) – (a, d) and (b, c) pyrochlore with Th, Ba and Si- enriched zones (Ba, ThPr and SiPr), calcite (Calc), fluorapatite (Ap) and baddeleyite (Bdd).

кроскопом обнаруживается концентрическая зональность и многочисленные твердофазные включения, от крупных (300 мкм), сложенных кальцитом, доломитом и фторапатитом, состав которых близок составу этих минералов в породе, до мелких (менее 20 мкм), представленных Sr-Ca-Ba карбонатами, бадделеитом, цирконолитом, ниобиевым рутилом, ильменитом. По поверхности кристаллов пироклора часто развивается корочка листоватого минерала – хошеллагаита, иногда, обнаруживается псевдоморфное развитие комковатого агрегата циркона, в центральных частях которого находится реликтовый торий-обогащенный пироклор (рис. 1, табл.1).

Изученные минералы гр. пироклора относятся к подгруппе пироклора (Hogarth, 1977) и различаются по химическому составу (рис. 2, табл. 1). Центральные части характеризуются осциляторной зональностью в отношении Nb, Ta, Ti, Th, Ca, REE, в промежуточных зонах с вторичной диффузной зональностью отмечается уменьшение суммы катионов в позиции A при увеличении содержания Th, Ba и Sr, в краевых участках минерал становится декатионирован, возрастает содержание Si, что соответствует эволюции состава минералов группы пироклора в щелочных породах и карбонатитах (рис. 2). Обнаружены локальные, главным образом, в краевой зоне и по трещинам, участки, обогащенные ThO₂ до 7 и BaO до 20 мас. %, которые возникают как вторичные зоны замещения минерала при катионнообменных процессах (рис. 1). Последовательная смена U, Ti, Ta обогащенных

Таблица 1. Вариации состава минералов гр. пироклора, хошелагаита и цирконолита из кальцит-доломитовых карбонатитов участка Нескевара, массив Вуориярви (мас.%).
 Table 1. Variations of chemical composition of the pyrochlore group minerals, hochelagaite and zirconolite from calcite-dolomite carbonatites of the Neskevara, Vuoriyarvi massif (wt.%).

№№	1С	2I	3I	4R	5R	6R	7R	8R	9	10	11	12	13	14	15	16
Na ₂ O	6.09	0.14	нпо	0.14	0.26	5.48	0.67	нпо	0.18	0.07	0.05	0.03	0.07	нпо	нпо	нпо
CaO	14.93	8.32	5.75	5.30	2.89	14.94	6.30	4.58	5.83	5.38	4.17	6.44	5.38	12.37	12.23	9.05
SrO	0.26	1.22	2.19	1.67	1.01	0.30	4.32	3.43	0.32	0.32	0.37	0.20	0.32	нпо	нпо	нпо
BaO	нпо	2.26	2.73	19.69	14.64	0.13	6.33	3.90	0.29	0.09	0.21	0.09	0.09	0.33	0.17	0.19
La ₂ O ₃	0.19	0.13	0.49	0.17	0.37	0.10	0.31	0.29	0.07	нпо	нпо	нпо	нпо	0.19	0.32	0.25
Ce ₂ O ₃	1.82	1.28	0.76	нпо	нпо	1.11	нпо	0.44	0.07	0.06	0.07	0.05	0.06	1.52	2.10	2.00
Nd ₂ O ₃	0.23	1.14	0.45	0.45	0.55	0.39	0.58	0.11	нпо	нпо	0.04	нпо	нпо	0.80	1.32	2.29
Sm ₂ O ₃	0.79	1.23	0.68	0.42	0.59	0.74	0.57	0.36	но	но	но	но	но	но	но	но
MgO	нпо	нпо	0.16	0.01	0.06	нпо	0.24	0.23	1.67	1.79	2.42	1.29	1.79	0.02	0.29	0.35
MnO	0.02	0.13	0.06	0.12	нпо	0.06	0.06	0.16	0.04	0.04	0.01	0.04	0.04	0.14	0.17	0.27
Fe ₂ O ₃	0.20	0.83	6.20	0.67	0.10	0.26	2.63	1.74	0.39	0.62	0.76	0.64	0.61	4.58	4.67	5.83
ThO ₂	3.98	6.86	9.48	4.75	4.75	2.16	4.36	1.32	0.16	нпо	0.03	0.18	нпо	1.63	5.07	6.54
TiO ₂	4.30	4.98	3.73	4.83	2.28	4.26	3.45	5.04	0.67	1.46	0.95	1.86	1.46	27.77	13.21	16.87
Nb ₂ O ₅	60.91	52.50	44.66	57.61	58.51	61.20	51.29	55.12	77.64	78.48	77.85	77.05	78.48	18.30	33.60	19.05
Ta ₂ O ₅	1.91	0.19	0.33	0.38	0.32	2.47	0.12	0.26	0.08	0.18	нпо	0.05	0.18	нпо	0.26	0.13
ZrO ₂	2.41	6.23	1.46	0.61	0.83	5.03	0.46	1.51	0.01	нпо	нпо	нпо	нпо	26.12	18.66	24.64
HfO ₂	0.03	0.18	0.23	0.13	0.18	0.10	0.08	нпо	0.05	0.02	нпо	0.05	нпо	1.73	0.55	0.98
SiO ₂	0.05	5.12	7.22	5.25	2.22	нпо	8.83	4.79	1.05	0.24	0.23	0.44	0.24	нпо	нпо	нпо
K ₂ O	нпо	0.37	0.12	0.00	0.08	0.07	0.11	0.32	0.08	0.05	0.04	0.04	0.05	но	но	но
F	3.94	1.39	0.54	0.12	0.10	3.77	0.16	0.11	0.04	нпо	0.08	0.09	0.02	но	но	но
-O=F ₂	1.65	0.58	0.23	0.05	0.04	1.58	0.07	0.05	0.02	нпо	0.03	0.04	0.01	но	но	но
сумма	100.41	93.92	87.01	102.27	89.70	101.21	90.80	83.67	88.62	88.80	87.25	88.50	88.78	95.50	92.88	90.17
Формульные количества минералов																
Na	0.727	0.018		0.018	0.035	0.625	0.100		0.038	0.015	0.011	0.006	0.015			
Ca	0.985	0.582	0.516	0.377	0.216	0.941	0.518	0.333	0.681	0.625	0.495	0.752	0.625	0.846	0.915	0.712
Sr	0.009	0.046	0.106	0.064	0.041	0.010	0.192	0.135	0.020	0.020	0.024	0.013	0.020			
Ba		0.058	0.090	0.512	0.400	0.003	0.190	0.104	0.012	0.004	0.009	0.004	0.004	0.008	0.005	0.005
La	0.004	0.003	0.015	0.004	0.010	0.002	0.009	0.007	0.003					0.004	0.008	0.007
Ce	0.041	0.031	0.023			0.024		0.011	0.003	0.002	0.003	0.002	0.002	0.036	0.054	0.054
Nd	0.005	0.027	0.013	0.011	0.014	0.008	0.016	0.003			0.002			0.018	0.033	0.060
Sm	0.017	0.028	0.020	0.010	0.014	0.015	0.015	0.008								
Mg			0.020	0.001	0.006		0.027	0.023	0.271	0.289	0.399	0.210	0.290	0.002	0.030	0.038
Mn	0.001	0.007	0.004	0.007		0.003	0.004	0.009	0.004	0.004	0.001	0.004	0.004	0.008	0.010	0.017
Fe	0.009	0.041	0.391	0.033	0.005	0.012	0.152	0.089	0.032	0.051	0.063	0.052	0.050	0.220	0.245	0.322
Th	0.056	0.102	0.181	0.072	0.075	0.029	0.076	0.020	0.004		0.001	0.004	0.000	0.024	0.081	0.109
A	1.855	0.942	1.380	1.109	0.815	1.674	1.299	0.742	1.068	1.010	1.007	1.047	1.010	нр	нр	нр
Ti	0.199	0.245	0.235	0.241	0.119	0.188	0.199	0.257	0.055	0.119	0.079	0.152	0.119	1.332	0.694	0.932
Nb	1.696	1.550	1.692	1.730	1.843	1.626	1.779	1.688	3.826	3.849	3.895	3.797	3.850	0.528	1.061	0.633
Ta	0.032	0.003	0.008	0.007	0.006	0.039	0.003	0.005	0.002	0.005		0.001	0.005		0.005	0.003
Zr	0.072	0.198	0.060	0.020	0.028	0.144	0.017	0.050	0.001					0.813	0.635	0.883
Hf	0.001	0.003	0.006	0.002	0.004	0.002	0.002		0.002	0.001		0.002		0.032	0.011	0.021
Si	0.003	0.334	0.605	0.349	0.155		0.678	0.325	0.114	0.026	0.025	0.048	0.026			
K		0.031	0.013		0.007	0.005	0.011	0.028	0.011	0.007	0.006	0.006	0.007			
F	0.767	0.287	0.143	0.025	0.022	0.701	0.039	0.024	0.014	0.000	0.028	0.031	0.007			
O	6.456	6.561	7.859	6.767	6.132	6.260	7.673	6.331	10.992	10.960	10.987	10.977	10.959	7	7	7

Примечание. 1-8 – минералы гр. пироклора, С, I, R – центральная, промежуточная и краевая зоны кристалла, соответственно. 9-13 – хошелагаит. 14-16 – цирконолит. В сумму включено: 6 – 0.22 мас. % UO₂ (0.03 ф.е. U); 15 – 0.27 мас. % Y₂O₃ (0.01 ф.е. Y), 0.26 мас. % Pr₂O₃ (0.007 ф.е. Pr); 16 – 0.25 мас. % Y₂O₃ (0.0101 ф.е. Y), 1.73 мас. % Pr₂O₃ (0.05 ф.е. Pr). нпо – ниже предела обнаружения, но – не определялось, нр – не рассчитывалось. Формульные коэффициенты рассчитаны для минералов подгруппы пироклора на сумму катионов в позиции B=2, согласно формуле A₂Nb₂(O, OY)₆Z, где в позицию Nb включены Ti, Ta, Zr, Hf; для хошелагаита на сумму катионов в позиции B=4, согласно формуле CaNb₄O₁₁*8H₂O, где в позицию Nb включены Ti, Ta, Zr, Hf, Si; для цирконолита на сумму O=7, согласно формуле CaZrTi₂O₇, где в позицию Zr включен Hf, в позицию Ti – Nb, Ta, Fe.

Ca-Na доминантных пироксидов – ниобий обогащенными с повышенными содержаниями Th, Sr и Ba соответствует следующим схемам изоморфизма: $2\text{Ti}^{4+} + \text{U}^{4+} \leftrightarrow 2\text{Nb}^{5+} + \text{Ca}^{2+}$; $\text{Ta}^{5+} \leftrightarrow \text{Nb}^{5+}$; $\text{U}^{4+} + \text{вакансия} \leftrightarrow 2\text{Ca}^{2+}$; $2\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{Ba}^{2+} + \text{Sr}^{2+}$.

В целом, для минералов группы пироксидов из палеозойских комплексов Кольского п-ва характерно уменьшение содержания Pb, Th, U и Th/U отношения от ранних карбонатитов к поздним, и вариации U-Pb SHRIMP-II возраста пироксидов в интервале 420-320 млн. лет: пироксид ранних фоскоритов имеет возраст около 420, из более поздних кальцитовых карбонатитов – 350, а из доломитовых 325 млн. лет (Лепехина и др., 2016; Sorokhtina et al., 2017). Изученная пироксидовая минерализация массива Вуориярви имела полистадийный генезис, и сопровождалась вторичным обогащением из дополнительных флюидных источников, что фиксируется по изменению возраста в зонах перекристаллизации и диффузного катионо-обмена. Минералы группы пироксидов из ранних силикатных пород – фоскоритов характеризуются U-Pb возрастом 410 млн. лет, а из более поздних кальцит-доломитовых – 320-330 млн. лет, что отражает активизацию процессов переотложения рудного вещества на этом рубеже (рис. 3). Локальное определение возраста в кристаллах пироксидов позволяет проследить процессы поздних постмагматических низкотемпературных преобразований структуры и состава минерала, закрытие U-Pb системы контролируется взаимодействием с остаточными щелочными флюидами.

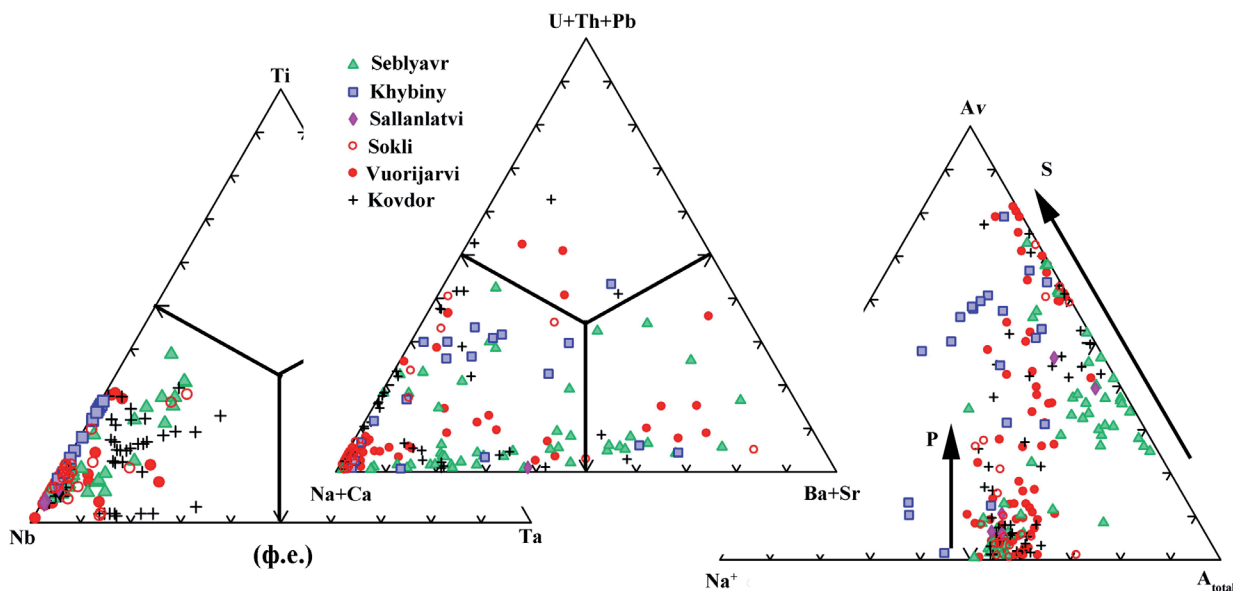


Рис. 2 Эволюция состава минералов гр. пироксидов из палеозойских щелочных и щелочно-ультраосновных интрузий Карело-Кольской провинции (наши данные для Себлявра и Вуориярви; Зайцев А.Н. и др. 2011; Лапин, 1977; Лапин и Куликова, 2000; Субботин и др., 1985; Субботин и Субботина, 2000; Эпштейн и др., 1991; Chakhmouradian & Williams, 2004; Lee et al., 2006; Lindqvist & Rehtijärvi, 1979; Williams, 1996; Zaitsev et al., 2015). Стрелками показаны первичный (P) и вторичный (S) эволюционные тренды для пироксидов из щелочных пород и карбонатитов (Lumpkin and Ewing, 1995). Графики для элементов в позициях B и A в формуле пироксидов, φ.е.

Fig. 2 Evolution of composition of the pyrochlore group minerals from Paleozoic alkaline and alkaline-ultrabasic intrusions of the Kola-Karelian Province (our data for Seblyavr and Vuorijarvi; Lapin, 1977; Lapin & Kulikova, 2000; Subbotin et al., 1985; Subbotin & Subbotina, 2000; Aepshstein et al., 1991; Chakhmouradian & Williams, 2004; Lee et al., 2006; Lindqvist & Rehtijärvi, 1979; Williams, 1996; Zaitsev et al., 2011, 2015). The arrow shows primary (P) and secondary (S) evolutionary trends of the pyrochlore group minerals from alkaline rocks and carbonatites (Lumpkin and Ewing, 1995). Plot of elements at the B and A positions in the pyrochlore formula (a.p.f.u.).

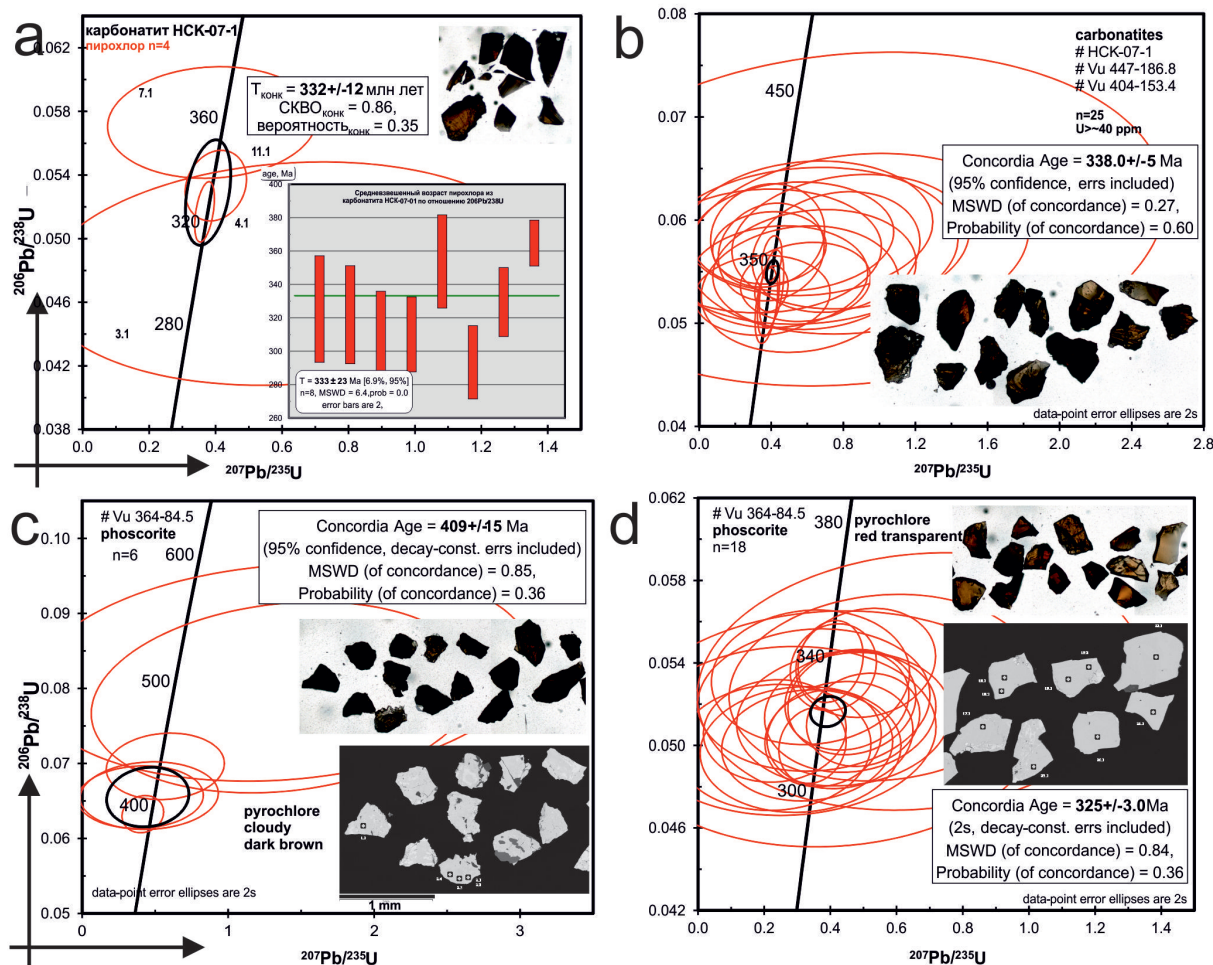


Рис. 3. U-Pb диаграммы с конкордией по результатам локального датирования единичных зерен пироклора из пород и редкометалльных руд массива Вуориярви.

Fig. 3. U-Pb concordia diagrams based on results of local dating of single pyrochlore grains from rocks and rare-metal ores of the Vuoriyarvi massif.

Работа выполнена в рамках темы Гос. № 0137-2019-0014 и госконтракта № K41.2014.014 с Севзапнедра (Роснедра) в 2014-2016 гг.

Литература

1. Афанасьев Б.В. Минеральные ресурсы щелочно-ультраосновных массивов Кольского полуострова. / СПб. Изд-во: Роза ветров. 2011. 224 с.
2. Зайцев А.Н. и др. Эволюция химического состава минералов группы пироклора из фоскоритов и карбонатитов Хибинского щелочного массива // ЗРМО. 2011. № 3. С. 40–55.
3. Лапин А.В. Минеральный парагенезис апатитовых руд и карбонатитов Себляврского массива // Геология рудных месторождений. 1977. № 4. С. 21–33.
4. Лапин А.В., Куликова И.М. Онтогенетические типы зональности кристаллов пироклора в карбонатитах и их диагностика // ЗВМО. 2000. №1. С. 75–82.
5. Лепехина Е.Н. и др. Особенности U-Pb датирования пироклора из щелочно-ультраосновного полифазного массива Ковдор (Сев. Карелия): изотопно-геохимические характеристики эволюции состава минералов группы пироклор // Региональная геология и металлогения. 2016. № 67. С. 86–94.
6. Субботин В.В. и др. Вещественный состав апатитоносных пород Центральной зоны массива Себлявр / Петрология и минерагения щелочных, щелочно-ультраосновных и карбонатитовых комплексов Карело-Кольского региона. Апатиты. 1985. С. 61–69.
7. Субботин В.В., Субботина Г.Ф. Минералы группы пироклора в фоскоритах и карбонатитах Кольского полуострова // Вестник МГТУ. 2000. Т. 3. № 2. С. 273–284.

8. Эпштейн Е.М. и др. Гипогенный бариопирохлор из карбонатитового комплекса // ЗВМО. 1991. Т. 120. № 6. С. 74–79.
9. Chakmouradian A.R., Williams C.T. Mineralogy of high-field-strength elements (Ti, Nb, Zr, Ta, Hf) in phoscoritic and carbonatitic rocks of the Kola Peninsula, Russia / In: Phoscorites and Carbonatites from Mantle to Mine: The Key Example of the Kola Alkaline Province (Edited by F. Wall and A.N. Zaitsev). Mineralogical Society Series, 10. Mineralogical Society of Great Britain & Ireland, London. 2004. P. 293–340.
10. Hogarth D.D. Classification and nomenclature of the pyrochlore group // *Am. Min.* 1977. V. 62. P. 403–410.
11. Lee M.J. et al. Pyrochlore chemistry from the Sokli phoscorite-carbonatite complex, Finland: implications for the genesis of phoscorite and carbonatite association // *Geochemical Journal*. 2006. V. 40. P. 1–13.
12. Lindqvist K., Rehtijarvi P. Pyrochlore from the Sokli carbonatite complex, Northern Finland. // *Bull. Geol. Soc. Finland*. 1979. V. 51. P. 81–93.
13. Lumpkin G.R., Ewing R.C. Geochemical alteration of pyrochlore group minerals: Pyrochlore subgroup // *Amer. Miner.* 1995. V. 80. P. 732–743.
14. Sorokhtina N.V., Belyatsky B.V., Kononkova N.N., Rodionov N.V., Lepekhina E.N., Antonov A.V., Sergeev S.A. Pyrochlore group minerals from Paleozoic carbonatite massifs of the Kola Peninsula: composition and evolution // Vadodara. Gujarat. India. 2017. International Seminar «Carbonatites – alkaline rocks, and associated economic mineral deposits». Abstract. P. 20–21.
15. Williams C.T. The occurrence of niobian zirconolite, pyrochlore and baddeleyite in the Kovdor carbonatite complex, Kola Peninsula, Russia // *Miner. Mag.* 1996. V. 60. N. 401. P. 639–646.
16. Zaitsev A.N. et al. Rare earth elements in phoscorites and carbonatites of the Devonian Kola Alkaline Province, Russia: Examples from Kovdor, Khibina, Vuoriyarvi and Turiy Mys complexes // *Ore Geology Reviews*. 2014. V. 61. P. 204–225.