

Новые данные по геохимии корунда метасоматизированных ксенолитов «Рыжая незнакомка» и «Кукисвумчорр», Хибинский щелочной массив (Кольский полуостров)

Филина М.И.¹, Сорокина Е.С.¹, Аносова М.О.¹, Кононкова Н.Н.¹, Лютцков О.Е.²

¹ Институт Геохимии и Аналитической Химии им. В.И. Вернадского (ГЕОХИ РАН), Москва, makimm@mail.ru

² ООО «Норд Стоун», Кировск

Аннотация. Получены новые данные по геохимии синего корунда из метасоматизированных ксенолитов «Рыжая незнакомка» и «Кукисвумчорр» (Хибинский щелочной массив). Корунд из ксенолита «Рыжая незнакомка» и ксенолита «Кукисвумчорр» характеризуется высокими содержаниями железа, галлия, средними содержаниями титана и низким содержанием магния. Предполагается, что такие содержания примесных элементов могут служить подтверждением гипотезы о возможном исходном протолите в виде архейских глиноземистых сланцев и гнейсов центрального Кольского блока.

Ключевые слова: Хибинский щелочной массив, метасоматоз, синий корунд, LA-ICP-MS.

New data on geochemistry of metasomatized corundum-bearing of the «Ryzhaya neznakomka» and «Kukisvumchorr» xenoliths, Khibiny alkaline massif (Kola Peninsula)

Filina M.I.¹, Sorokina E.S.¹, Anosova M.O.¹, Kononkova N.N.¹, Lutskov O.A.²

¹ Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical chemistry RAS (GEOKHI RAS), Moscow, makimm@mail.ru

² LLC «Nord Stone», Kirovsk

Abstract. New data on the geochemistry of blue corundum from the «Ryzhaya neznakomka» and «Kukisvumchorr» metasomatized xenoliths (Khibiny alkaline massif) have been obtained during the current research. Corundum from the «Ryzhaya neznakomka» and «Kukisvumchorr» xenoliths is characterized by high contents of iron, gallium, average contents of titanium and low magnesium values. It is assumed that such contents of impurity elements may serve as confirmation of the hypothesis on the original protolith as the Archean alumina schists and gneisses of the central Kola block.

Key words: Khibiny alkaline massif, metasomatism, blue corundum, LA-ICP-MS.

Корунд $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ является типичными минералом многих магматических и метаморфических пород. Однако, разновидность минерала синего цвета – сапфир является довольно редкой и образуется только в тех породах, которые обогащены глиноземом и обеднены кремнеземом (Giuliani et al., 2014). При этом синий корунд чаще всего встречается в виде ксенокристов в магматических породах (в частности, в Хибинском щелочном массиве) и на вторичных россыпных объектах, однако генетическая природа образования их родоначальной магмы является дискуссионной (Guo et al. 1996, Sutherland et al., 1998, Zwaan et al., 2015). Поэтому сравнение геохимических особенностей ксенокристов корунда с обнаруженными *in situ* в коренных породах может помочь решить фундаментальную проблему генезиса минерала на этих объектах.

Ороговикованные корунд-содержащие метасоматизированные ксенолиты «Рыжая незнакомка» и «Кукисвумчорр» расположены в центральной части Хибинского щелочного массива на контакте фойяитов с рихторритами и/или ийолит-уртитам. Считается, что они представляют собой преобразованные в ходе контактово-метаморфических и метасоматических процессов, происходящих при внедрении щелочной магмы вулканогенные-осадочные породы Имандра-Варзугской свиты: филлиты, глинистые сланцы, хлорит-серицитовые сланцы, двуслюдяные сланцы, алевролиты, карбонатные породы и др.) (Михайлова и др., 2006, Азарова и Шлюкова, 2008). По другим данным (Яковлева, 2010), протолитом для глиноземистых ксенолитов служили обогащенные Al и Fe апопел-

литовые метаморфиты – архейские глиноземистые сланцы и гнейсы Центрально-Кольского блока, в пользу этой гипотезы свидетельствует химический состав пород ксенолитов, которые резко обогащены Fe, Ti, S и обеднены Mg.

Ксенолит глиноземистых роговиков г. Кукисвумчорр – один самых крупных, размером 60×30 м, сложен черными, темно-серыми тонкозернистыми массивными роговиками различного состава (Меньшиков, 1978; Яковлева, 2010). Нами были исследованы образцы корунд-содержащей щелочной породы из участка «Ласточкина гнездо», расположенного на контакте фойяитов с глиноземистыми роговиками. Химический состав минералов корунд-содержащей породы измерен в ГЕОХИ РАН методом электронно-зондового микроанализа на приборе Cameca SX100. Порода состоит из нефелина, корунда, герцинита, ильменита и фосфатов редких земель (возможно, минералов группы монацита). Данный минеральный состав весьма схож с тем, который наблюдался ранее одним из авторов на корунд-содержащей миаскит-пегматитовой жиле № 210 Ильменогорского щелочного комплекса Южного Урала (неопубликованные данные Сорокиной Е.С.). Корунд из ксенолита «Кукисвумчорр» имеет сине-голубой цвет и образует пластинчатые и толстотаблитчатые кристаллы размером 5-12 мм. В 1978-79 гг. ПО «Северкварцсамоцветы» на этом участке добыли 240 кг образцов коллекционного синего корунда (Меньшиков, 1978).

Ксенолит «Рыжая незнакомка» размером 9×20 м также залегает в фойяитах. (Яковенчук и др., 1999). Ксенолит сложен сильно ожелезненными плотными тонкозернистыми роговиками полиминерального состава. Корунд-содержащая зона представляет собой серию апофизов, отходящих вглубь роговиков от мощной жилы щелочного пегматита (Яковенчук и др., 1999). Химический состав минералов корунд-содержащей породы исследован тем же методом, что и для минералов породы из ксенолита «Кукисвумчорр». Так, образцы щелочной породы в минеральном отношении представляют собой рутил-корунд-мусковит-альбит-калишпатовую ассоциацию, где корунд локализуется непосредственно в альбит-полевошпатовой матрице. Минерал представлен пластинчатыми и бочонковидными кристаллами размером 5-10 мм. Цвет кристаллов голубой, зеленоватый и до бурого. Основные дефекты корундового кристаллосырья выражены в сильной трещиноватости и ожелезнении по трещинам. В 1978-79 гг. на участке ксенолита также были проведены горные работы ПО «Северкварцсамоцветами», добыча коллекционного корунда составила 100 кг (Меньшиков, 1978).

Нами были получены новые данные о распределении элементов-примесей в корунде методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и лазерной абляцией (LA-ICP-MS) в лаборатории ГЕОХИ РАН с использованием лазера New Wave Research UP-213 Nd:YAG в сочетании с ICP-MS Element-XR (Thermo Finnigan). Диаметр кратера для анализа составлял 30 мкм при частоте 10 Hz и плотности энергии 14 Дж/см². В качестве стандартов были использованы синтетические стекла NIST 610 и NIST 612, а для контроля качества анализов – стандарты природных стёкл: StHs6/80 и риолитовое стекло АТНО (QCM). Значение концентраций для стандартов взяты из базы данных (MPH GeoRem Database). Девиация стандартов не превышала 10-15 %. Разрешенный во времени спектр обрабатывался в коммерческой программе Glitter (Van Achterbergh et al., 2001), в качестве калибровочного элемента был выбран Al, для исследуемых образцов было задано теоретическое количество Al₂O₃ – 98 %. Проанализированы два кристалла корунда из ксенолита «Рыжая незнакомка» и один кристалл из ксенолита «Кукисвумчорр», предварительно исследованные методом электронно-зондового микроанализа. Содержания Ti и Fe, полученные двумя методами, показали высокую сходимость. При этом данные по содержанию железа в корунде из ксенолита «Кукисвумчорр» (табл. 1) сопоставимы с полученными ранее другими исследователями (Михайлова и др., 2006).

Корунд из ксенолита «Рыжая незнакомка» характеризуется высокими содержаниями Fe (6932-9300 ppmw) и Ga (196-234 ppmw), средними содержанием Mg (62-154 ppmw) и Ti (246-436 ppmw), также отмечаются низкие содержания V (22-33 ppm) и нпо Cr (табл. 1). По данным (Reucat et al., 2007), высокие содержания железа и галлия являются характерным признаком корундов магматического генезиса, в то же время изучаемый корунд также содержит повышенные количества магния и титана, что характерно для метаморфических корундов. Отношение микро-примесей в мине-

рале Ga/Mg от 1.5 до 3.1 также характерно для метаморфического корунда, где Ga/Mg < 10 (Peucat et al., 2007). Другие величины отношений микропримесей: 10000 Ga/Al (3.8-4.5), Fe/Mg (58-115), Cr/Ga (0.01-0.19), Fe/Ti (20-29) также указывают на метаморфический генезис.

Корунд из ксенолита «Кукисвумчорр» по сравнению с корундом из ксенолита «Рыжая незнакомка» содержит меньше Fe (520-970 ppm), Mg (1-2.6 ppm), V (3.6-21 ppm), Ga (87-155 ppm) и нпо Cr; концентрации титана варьируют в широких пределах (44.74-1234.84 ppm): в отдельных зонах существенно больше Ti, чем в образцах корунда из ксенолита «Рыжая незнакомка» (табл. 1). Ga/Mg отношение варьирует от 49.2 до 137, по (Peucat et al., 2007), величина отношения Ga/Mg > 10, а также отношения Fe/Mg – 209.4-851.4, 10000 Ga/Al – 1.7-3, Cr/Ga – 0.01-0.14, Fe/Ti – 0.7-12.4 характерны для магматического корунда.

Таблица 1. Содержание элементов-примесей по данным LA-ICP-MS в корундах из ксенолитов «Рыжая незнакомка» и «Кукисвумчорр» (ppmw).

Table 1. The content of trace elements in corundum from the «Ryzhaya neznakomka» and «Kukisvumchorr» xenoliths using to the LA-ICP-MS data (ppmw).

	Mg	Ti	V	Cr	Fe	Ga	Ga/Mg	Fe/Mg	Cr/Ga	Fe/Ti	10000 Ga/Al
PH-01	97	301	23	нпо	7730	215	2.2	80	–	26	4.1
PH-02	64	253	22	38	7410	203	3.2	115	0.19	29	3.9
PH-03	153	436	31	нпо	8940	227	1.5	58	–	21	4.4
PH-04	74	246	31	1.0	6930	234	3.1	94	–	28	4.5
PH-05	103	335	32	1.3	8480	225	2.2	82	0.01	25	4.3
PH-06	107	335	35	3.4	9290	225	2.1	87	0.02	28	4.3
PH-07	102	382	29	нпо	8540	211	2.1	84	–	22	4.1
PH-08	78	300	24	1.0	7560	196	2.5	97	0.01	25	3.8
К-1-08	2.6	509	16	нпо	725	155	60	279	–	1.4	3.0
К-1-09	1.6	1010	21	1.1	931	145	91	581	0.01	0.9	2.8
К-1-10	1.6	1130	15	нпо	972	135	86	614	–	0.9	2.6
К-1-11	1.0	1240	17	нпо	851	133	133	851	–	0.7	2.6
К-2-18	нпо	96	6.6	нпо	527	107	–	–	–	5.5	2.1
К-2-19	нпо	45	8.8	1.5	557	87	–	–	0.02	12	1.7
К-2-20	2.5	90	6.1	нпо	517	121	49	209	–	5.7	2.3
К-2-21	нпо	166	3.6	3.7	679	144	–	–	0.03	4.1	2.8
К-2-22	1.1	747	9.7	20	776	146	140	740	0.14	1.0	2.8
К-2-23	2.0	911	10	нпо	750	142	73	383	–	0.8	2.7
К-2-24	нпо	661	9.8	нпо	686	131	–	–	–	1.0	2.5
К-2-25	2.3	446	10.7	11	571	129	57	251	0.09	1.3	2.5

Примечание. Корунд из ксенолитов «Рыжая незнакомка» (PH) и «Кукисвумчорр» (К), нпо – ниже предела обнаружения.

На FeO–Cr₂O₃–MgO–V₂O₅ к FeO+TiO₂+Ga₂O₃ дискриминантной диаграмме корунд из ксенолита «Кукисвумчорр» находится в поле метасоматического корунда, пересекая значения для корунда из Ильмено-Вишневогорского щелочного комплекса (корундовых анортозитов-кыштымитов и метасоматитов жилы № 418), при этом находится ниже сиенит-пегматитов (рис. 1). Корунд из ксе-

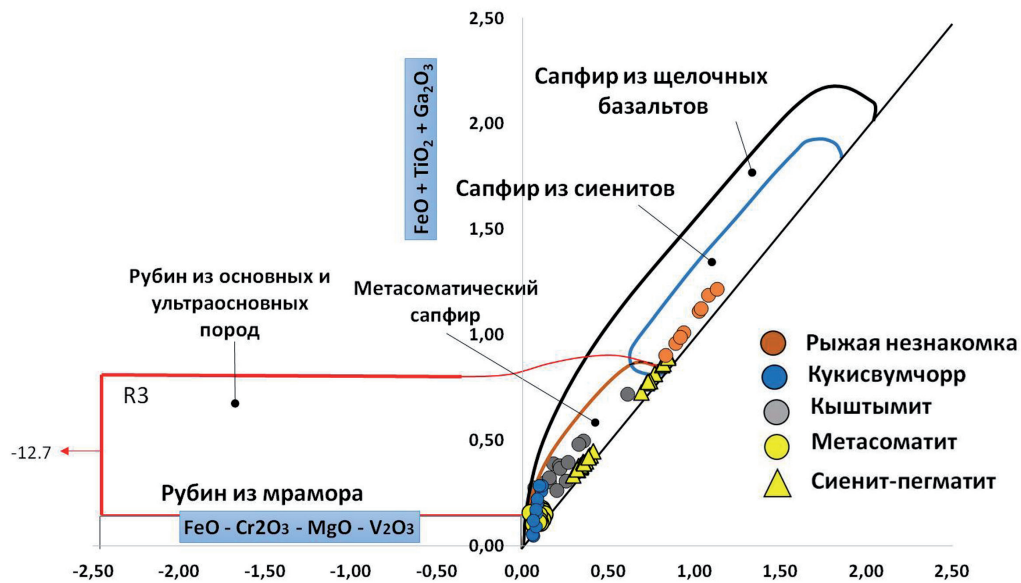


Рис 1. $\text{FeO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{V}_2\text{O}_3$ к $\text{FeO}+\text{TiO}_2+\text{Ga}_2\text{O}_3$ дискриминационная диаграмма по Giuliani et. al., 2014 для синих корундов из ксенолитов «Кукисвумчорр» и «Рыжая незнакомка», и синего корунда из коренных месторождений Ильмено-Вишневогорского щелочного комплекса (Sorokina et. al., 2017; Sorokina et al., 2019; Filina et al., 2019).

Fig. 1. $\text{FeO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{V}_2\text{O}_3$ vs $\text{FeO}+\text{TiO}_2+\text{Ga}_2\text{O}_3$ discriminant diagram (Giuliani et. al., 2014) for blue corundum from «Kukisvumchorr» and «Ryzhaya neznakomka» xenoliths, as well as blue corundum from the Ilmenogorsky-Vishnevogorsky alkaline complex (Sorokina et. al., 2017; Sorokina et al., 2019; Filina et al., 2019).

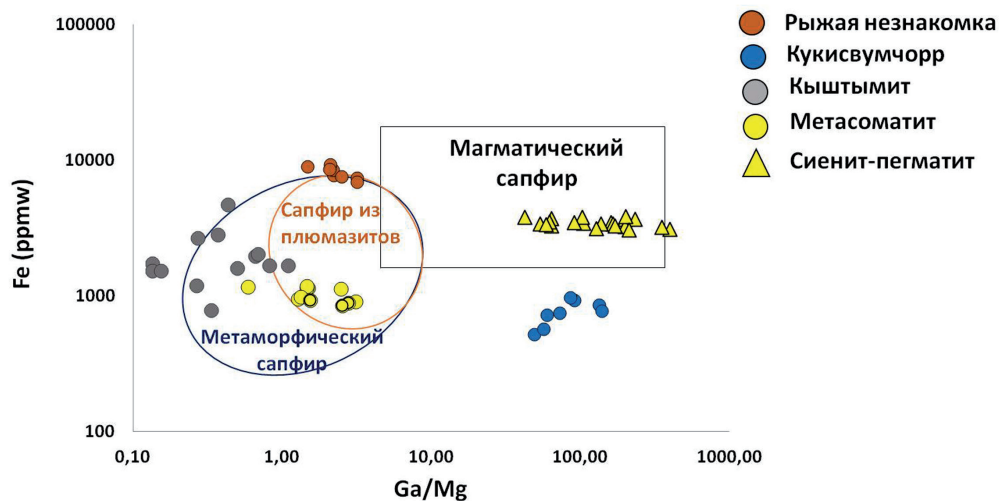


Рис. 2. Диаграмма Fe к Ga/Mg по Peucat et al., 2007 для синих корундов из ксенолитов «Кукисвумчорр» и «Рыжая незнакомка», и синего корунда из коренных месторождений Ильмено-Вишневогорского щелочного комплекса (Sorokina et. al., 2017; Sorokina et al., 2019; Filina et al., 2019).

Fig. 2. Fe vs Ga/Mg diagram (Peucat et al., 2007) for blue corundum from «Kukisvumchorr» and «Ryzhaya neznakomka» xenoliths, and blue corundum from the Ilmenogorsky-Vishnevogorsky alkaline complex (Sorokina et. al., 2018; Sorokina et al., 2019; Filina et al., 2019).

нолита «Рыжая Незнакомка» близок по составу к корундовым сиенит-пегматитам Ильменогорского комплекса и находится с ними в одном поле для минерала магматического/сиенитового генезиса. При этом на диаграмме Fe к Ga/Mg корунд из ксенолита «Рыжая Незнакомка» попадает в поле сапфира из плюмазитов, тогда как корунд из Кукисвумчорра находится вблизи магматического поля на рис. 2.

Ранее нами уже были исследованы корунды из коренных пород Ильмено-Вишневогорского щелочного комплекса: кыштымитов (корундовых анортозиты), сиенит-пегматитов и метасоматитов. По полученным геохимическим данным построены классификационные диаграммы, составы корундов попадают в области соответствующие корундам из разных пород (рис. 1, 2; Sorokina et al., 2017; Sorokina et al., 2019). Также было показано, что существуют переходные группы корундов, которые сложно классифицировать (Filina et al., 2019). Так, синие корунды магматического генезиса (сиенитовый ксенолит Гортва в Словакии, лампрофировая дайка Його-Галч в США, кыштымиты Вишневогорского комплекса; Filina et al., 2019) находятся в номинальном «метаморфическом» поле на диаграммах по Peucat et al. 2007, в частности Fe к Ga/Mg. Поэтому наиболее точной сейчас считается дискриминационная диаграмма по Giuliani et al., 2014. На данной диаграмме корунды из ксенолита «Рыжая незнакомка» находятся в магматическом/сиенитовом поле, что согласуется с данными геологии. Тогда как минерал из ксенолита «Кукисвумчорр» лежит в поле метасоматического корунда. При этом важно отметить, что для точного установления генезиса корунда недостаточно только данных по его геохимии, нанесенных на классификационные диаграммы. Дополнительно необходимо учитывать результаты исследования расплавных и газовой-жидких включений в корунде, термобарогеохимических и изотопно-геохимических исследований.

Таким образом, для определения генезиса синего корунда из ксенолитов Хибинского массива, необходимы дальнейшие исследования. На данном этапе можно предположить, что высокие содержания железа и титана в корунде и низкие содержания магния могут служить подтверждением гипотезы, что исходным протолитом были архейские глиноземистые сланцы и гнейсы Центрально-Кольского блока (Яковлева, 2010).

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации (№ проекта МК-4459.2018.5).

Литература

1. Азарова Ю.В., Шлюкова З.В., О корундсодержащих пегматитах «линии скрещения» Хибинского массива и их роли в реконструкции состава вмещающих его протопротерозойских пород // Новые данные о минералах. М. 2008. Вып. 43. С. 31–36.
2. Михайлова Ю.А., Коноплева Н.Г., Яковенчук В.Н., Иванюк Г.Ю., Меньшиков Ю.П., Пахомовский Я.А. Минералы группы корунда в породах Хибинского щелочного массива (Кольский полуостров) // Записки РМО. 2006. 6. С. 41–54.
3. Меньшиков Ю.П. Корундовая минерализация в Хибинском щелочном массиве // Доклады АН СССР. 1978. 243(5). С. 1247–1249.
4. Яковенчук В.Н., Иванюк Г.Ю., Пахомовский Я.А., Меньшиков Ю.П. Минералы Хибинского массива. М. Изд-во: Земля. 1999. 326 с.
5. Яковлева О.С. Минералогия и генетические особенности глиноземистых фенитов, связанными с агпайтовыми комплексами (на примере Хибинского и Сент-Илерского массивов) // Диссертация на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук. Москва. 2010.
6. Guo, J., O'Reilly S.Y., Griffin W.L. Corundum from basaltic terrains: a mineral inclusion approach to the enigma // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1996. V. 122. P. 368–386.
7. Giuliani G., Caumon G., Rakotosamizanany S., Ohnenstetter D., Rakotondrazafy M. Classification chimique des corindons par analyse factorielle discriminante: application a la typologie des gisements de rubis et saphirs // Chapter mineralogy, physical properties and geochemistry. Revue de Gemmologie. 2014. V. 188. P. 14–22.
8. Peucat J.J., Ruffault P., Fritch E., Bouhnik-Le-Coz M., Simonet C., Lasnier B. Ga/Mg ratio as a new geochemical tool to differentiate magmatic from metamorphic blue sapphires // Lithos. 2007. V. 98. P. 261–274.
9. Filina M.I., Sorokina E.S., Botcharnikov R., Karamelas S., Rassomakhin M.A., N.N. Kononkova, Nikolaev A.A., Berndt J., Hofmeister W. Corundum anorthosites – kyshtymites from the South Urals, Russia: a combined mineralogical, geochemical, and U-Pb zircon geochronological study // Minerals. 2019. in print.
10. Sorokina E.S., Karamelas S., Nishanbaev T.P., Nikandrov S.N., Semiannikov B.S. Sapphire Megacrysts In Syenite Pegmatites From the Ilmen Mountains, South Urals, Russia: New Mineralogical Data // Canadian Minerals. 2017. V. 55. P. 823–843.
11. Sorokina E.S., Rassomakhin M.A., Nikandrov S.N., Karamelas S., Kononkova N.N., Nikolaev A.G., Anosova M.O., Orlova A.V., Kostitsyn Y.A., Kotlyarov V.A. Origin of blue sapphire in newly discovered spinel – chlorite – muscovite rocks within meta-ultramafites of Ilmen Mountains, South Urals of Russia: Evidence from mineralogy, geochemistry, Rb-Sr and Sm-Nd isotopic data // Minerals. 2019. V. 9. P. 36.
12. Sutherland F.L., Hoskin P.W.O., Fanning C.M., Coenraads R.R. Models of corundum origin from alkali basaltic terrains: a reappraisal // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1998. V. 133. P. 356–372.
13. Zwaan J.C., Buter E., Merty-Kraus R., Kane R.E. The origin of Montana's alluvial sapphires // Gems and Gemology. 2015. V. 51(4). P. 370–391.