

Изотопно-геохимические данные фенитизированных карбонатных пород быстринской серии (рифей) Среднего Тимана

Голубева И.И.¹, Смолева И.В.¹, Леденцов В.А.²

¹ ФИЦ Институт Коми НЦ УрО РАН, IGolybeva2@yandex.ru

² АО «Боксит Тимана», ledencov_victor@mail.ru

Аннотация. Фенитизация карбонатных пород на Среднем Тимане связана с карбонатитовым магматизмом. В карбонатные породы щелочными растворами привносится титан, ниобий, ванадий, хром, скандий, медь, барий, иттрий и редкоземельные элементы. Привносимые элементы в породе выступают как минерализующие компоненты или как элементы примеси. Изотопные показатели углерода и кислорода при гидротермально-метасоматическом преобразовании меняются в сторону облегчения, что предполагает воздействие эндогенных растворов.

Ключевые слова: Средний Тиман, карбонатные породы, рифей, фенитизация, геохимия, изотопия.

Isotope-geochemical features of fenitized carbonate rocks (Riphean) of the Middle Timan

Golubeva I.I.¹, Smoleva I.V.¹, Ledentsov V.A.²

¹ Institute of Geology FRC SC UB RAS, Syktyvkar, IGolybeva2@yandex.ru

² Joint-stock Company «Timana bauxite», ledencov_victor@mail.ru

Abstract. Fenitization of carbonate rocks in the Middle Timan is associated with carbonatite magmatism. The alkaline solutions bring titanium, niobium, vanadium, chromium, scandium, copper, barium, yttrium and rare earth elements into carbonate rocks. The added introduced elements in the rocks are mineralizing components or are impurity elements. The isotopic indicators of carbon and oxygen during hydrothermal-metasomatic transformation are changed towards lightening due to the influence of endogenous solutions.

Key words: Middle Timan, Riphean, fenitization, carbonate rocks, geochemistry, isotopy.

Введение

Фенитизированные карбонатные породы, являющиеся довольно редкими образованиями, были обнаружены на Среднем Тимане в 70-х годах прошлого столетия при разведке Верхне – Щугорского бокситового месторождения (рис. 1 а) и поисковых работ на фосфориты. Фенитизированные карбонатные породы послужили материнскими породами для латеритных кор выветривания бокситового типа. Фенитизации подверглась толща пород доломит-кальцитового состава, относимая к быстринской серии позднего рифея. Глубина процессов фенитизации не установлена, также не известны их проявления по простиранию из-за залесенности региона. Изучение пород активно проводилось в 80-х годах (Беляев, 1983; Лихачев, 1988, Костюхин 1987, Степанко, 1988). Основными щелочными минералами являются альбит и калиевый полевой шпат. С полевыми шпатами эпизодически ассоциируют эгирин (реже рибекит) и магнево-железистая слюда. Фенитизация карбонатных пород связана с субвулканическими поздними карбонатитами кальцит – анкерит – сидеритового состава с редкоземельно-сульфидной минерализацией (Костюхин, 1987). Фенитизации подверглись не только карбонатные породы, но и вмещающие силициты того же возраста, представленные кварцевыми песчаниками и алевролитами. Процессы карбонатитообразования и последующей фенитизации довольно значительно растянуты по времени. Установлено, что карбонатиты имеют возраст около 600 ± 5 млн. лет, процессы фенитизации прошедшие в кварцитовых толщах прошли в период 566-520 млн., а в карбонатных – 488 ± 12 млн. лет. (Костюхин, 1987; Лихачев, 1993; Удоратина, 2014).

Фактический материал и методы исследования

Фактическим материалом послужил разрозненный разведочный керн, хранившийся в кернохранилищах заброшенных геологических поселков. Нередко этикетки с обозначением скважин

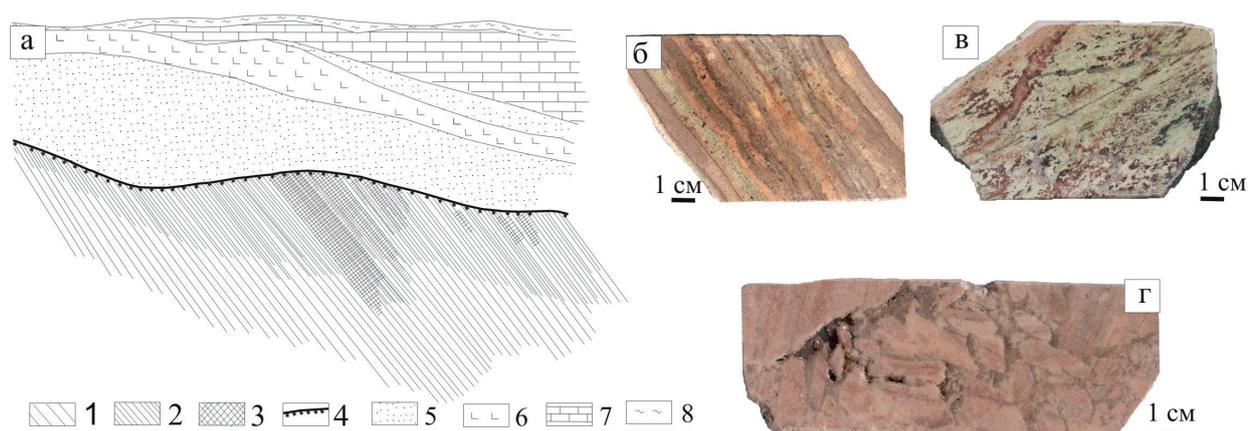


Рис. 1. Фенитизированные карбонатные породы.

а – Генерализованный разрез Верхне-Шугорского бокситового месторождения (Беляев, 1983): 1 – фенитизированные карбонатные породы (R3); 2 – продукты выветривания фенитизированных пород; 3 – бокситы (D3); 4 – продукты вторичного переотложения; 5 – терригенные породы (D3); 6 – базальты и их туфы (D3); 7 – известняки и доломиты (C1-3); 8 – четвертичные отложения; б – фенитизированная карбонатная порода с полосчатой структурой; с – эгеринсодержащий фенит; д – брекчиевая структура фенитизированной карбонатной породе.

Fig. 1. Fenitized carbonate rocks.

а – Generalized section of the Verkhne-Shchugorsky bauxite deposition (Belyaev, 1983): 1 – fenitized carbonate rocks(R3); 2 – weathered fenitized rocks; 3 – bauxite (D3); 4 –secondary redeposition rocks; 5 – terrigenous rocks (D3); 6 – basalts, tuffs (D3); 7 – limestones (C 1 -3); 8 – quaternary deposition; б – fenitized carbonate rock with banded structure; с – fenit with egerin; д – breccia structure of fenitized carbonate rock.

со временем теряются, поэтому керн в таком случае утрачивает свою значимость. На сегодняшний день ядерного материала осталось мало из-за интенсивного в свое время его изучения. Кроме керна имеется материал из небольшого коренного обнажения мощностью около 60 см. Элементный состав пород определялся методом ICP-MS на квадрупольном масс-спектрометре ELAN 9000 (PerkinElmer Instruments) (ИГиГ УрО РАН, Екатеринбург). Определение изотопного состава углерода в породах было выполнено на масс-спектрометре Finnigan Delta V Advantage (Thermo Fisher Scientific), соединенном с элементным анализатором EA 1112 посредством интерфейсного блока ConFlow IV (система EA-IRMS) в ИГ Коми НЦ УрО (г. Сыктывкар)

Геохимические особенности фенитизированных карбонатных пород

Карбонатные породы в разной степени подверглись гидротермально-метасоматическим преобразованиям. В слабо измененных породах наблюдаются брекчиевые структуры с развитием доломитовых кристаллических щеток в кавернах (рис. 1 d) и жил перекристаллизованного карбоната (рис. 3 б). При этом первичная кристаллическая структура доломитовых карбонатов сохраняется. На данной стадии преобразования пород характерна пиритовая и титановая минерализация. Титановая минерализация в виде рутила характерна для всех измененных пород, не зависимо от степени их преобразования. Рутил развивается даже в тех породах, где содержание титана ниже кларкового (табл. 1). Фенитизированные породы в большинстве случаев имеют полосчатую текстуру, унаследованную от первичной осадочной слоистости (рис. 1 б). Помимо полосчатых текстур, наблюдаются линзовидно-полосчатые и пятнисто-полосчатые (рис 1 d). Метасоматическое минералообразование выявляет первичную осадочную слоистость, обусловленную просачиванием щелочных флюидов вдоль реликтовых плоскостей осадочного напластования. Другие типы текстур образуются за счет деформации метасоматизированных слоев, смятия их в микроскладки или разрушения целостности слоя. Полевые шпаты образуют мелкозернистые агрегаты в виде слойков с мощностью менее одного миллиметра или кристаллизуются в виде рассеянных крупных гипидиоморфных кристаллов размером 1.0-3.0 мм. В наименее фенитизированных породах полевые шпаты представлены еди-

ничными зернами, в случае увеличения их количества до 60-70 %, появляется эгирин. Эгирин кристаллизуется в виде игольчатых кристаллов, собранных в виде звездчатых агрегатов. В наиболее метасоматизированных породах появляется ниобиевый рутил, колумбит, торит, бастнезит, титанит, апатит, монацит, барит, гиалофан. Помимо постоянно присутствующего пирита, кристаллизуются следующие сульфиды: халькопирит, молибденит, сфалерит, галенит, халькозин., борнит, виттихелит (Cu_3BiS_3), карролит ($CuCo_2S_2$), герсдорфит ($NiAsS$) (Беляев и др., 1983; Степаненко и др., 1988; Голубева, 2020 и др.). Особенности минералогического состава отражаются в геохимической специфике фенитизированных карбонатных пород.

Таблица 1 Содержание (в г/т) элементов- примесей в фенитизированных карбонатных породах.

Table 1 Content (ppm) of elements in fenitized carbonate rocks.

	71–2	3–2	56a–2	58	59–146	59–41/9	60–1	64–77	65–40	67–66	20–14	20–136	2013
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Ti	150	300	500	90	2800	110	110	500	400	600	400	600	2400
V	8.0	50.0	4.0	7.0	190	10.0	9.0	10.0	8.0	8.0	12.0	13.0	40.0
Nb	3.9	9.0	23.0	23.0	150	6.0	4.0	2.5	1.9	31.0	1.3	2.5	8.0
Cr	29.0	28.0	29.0	18.0	280.0	16.0	21.0	10.0	8.0	21.0	9.0	10.0	27.0
Sc	3.6	10	4.1	2.2	17	2.8	3.8	3.4	2.1	2.6	3.7	3.8	8.0
Co	2.3	100	9	2	22	17	1.6	51	4	15	2.7	9	90
Ni	24	22	32	14	110	20	14	30	14	29	12	2.7	9
Cu	3.7	500	15.9	5	32	10	6	70	6	120	3.8	1.2	2.6
Zn	11	6	20	2.1	80	8	4	6	500	12	13	10	30
As	0.4	2.2	10.6	0.25	1.3	0.34	0.41	1.18	4.1	3.2	1.0	0.62	0.5
Y	17	90	10	19	23	30	24	26	5	16	13	21	22
Th	0.8	4.8	2.9	3.7	7.0	3.0	3.1	1.3	0.69	1.4	1.0	1.1	5.0
Ba	4.0	490	280	19	80	110	23	6	2,2	5	8	11	14

Примечание: Щугорский участок бокситового месторождения – столбцы 1–10; обнажение на реке Светлая – столбцы 11 - 12; разведочный керн на фосфатные коры выветривания – столбец 13.

Независимо от степени фенитизации, характер распределения редкоземельных элементов (рис. 2а) в породах практически одинаковый, за исключением одного образца (обр. 59-146), представленного наиболее фенитизированной карбонатной породой с полевыми шпатами в количестве до 60 % и эгирином. График распределения редкоземельных элементов в эгиринсодержащем фените характеризуется меньшим отрицательным уклоном за счет присутствующего в породе пироксена, обогащенного тяжелыми лантаноидами. Количество редкоземельных элементов в породе зависит от степени метасоматических преобразований. Наименее низкие содержания (10.9 г/т) отмечаются в породе с гидротермальными жилками перекристаллизованного карбоната, без пропитывания щелочными флюидами, приводящими к образованию полевых шпатов. В преобразованных метасоматозом породах количество редкоземельных элементов увеличивается в несколько раз (70.87-86.8 г/т). На спайдер-диаграмме (рис. 2b) представлены наиболее распространенные элементы примеси в фенитизированных карбонатных породах, нормированные на кларки карбонатных пород по А.А. Бесусу (Перельман, 1989). Сопряженное изменение элементов Ti и Nb объясняется тем, что в гидротермально- метасоматизированных карбонатных породах, не зависимо от количества титана, кристаллизуется рутил. В гидротермально измененных породах рутил представлен в виде отдельных мелких кристалликов, в породах подвергшихся щелочному метасоматозу появляются многочисленные сагенитовые рутиловые агрегаты с пойкилитовыми включениями карбоната. В наиболее фенитизированных разностях рутил укрупняется в размерах и обнаруживает значительную примесь Nb. Так как основным носителем ниобия является рутил (Беляев и др., 1983; Степаненко и др., 1988), то во всех породах, независимо от степени их фенитизации, ниобий превышает кларковые значения.

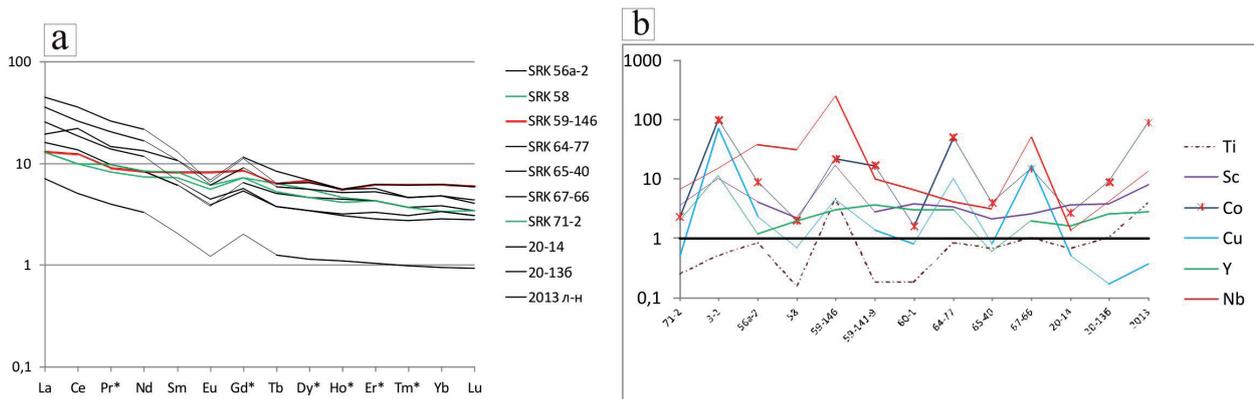


Рис. 2. Геохимические характеристики фенитизированных карбонатных пород.

a – спектр редкоземельных элементов, нормированных к хондриту; b – спайдер-диаграмма элементов-примесей, нормированных на кларки осадочных карбонатных пород.

Fig. 2. Geochemical characteristics of fenitized carbonate rocks.

a – spectrum of rare earth elements normalized to chondrite; b – spider diagram of trace elements normalized to clarkes of sedimentary carbonate rocks.

Более того, было установлено наличие Nb и в эгирине (Лихачев, 1993), что также повлияло на высокие содержания данного элемента в породе. Наиболее высокие значения Ti (2800 г/т) и Nb (150 г/т) обнаружены в полевошпатовых метасоматитах с эгирином (табл. 1). Повышенные значения ванадия (190 г/т) и хрома (280 г/т) обусловлено присутствием их в качестве примеси в рутиле. Минерализация таких сульфидов, как борнит, халькопирит, халькозин, карролит, виттихенит объясняет геохимическую специфику пород на медь. Количество меди может достигать до 500 г/т. Вышекларковые значения иттрия практически во всех образцах объясняется присутствием торита, монацита и бастнезита. Иттрий был обнаружен и в титаните. Таким образом, фенитизированные карбонатные породы специализируются на такие элементы, как Ti; Nb; V; Cr; Sc; Cu и Y. В породе установлены достаточно высокие содержания Ni (до 110 г/т), за счет кристаллизации никелевого минерала герсдорфита (NiAsS). В качестве примеси никель был обнаружен и в пирите. Остается пока неясной геохимическая специализация пород на скандий, так как его минералы пока не были найдены. Предыдущие исследования выявили примесь скандия в ниобиевом рутиле и эгирине (Лихачев, 1993), что подтверждается высоким содержанием данного элемента (до 17 г/т) именно в наиболее метасоматизированной породе (обр. 59-146; табл. 1). Высокие концентрации Ba (до 490 г/т) в фенитах обусловлены кристаллизацией барита и калий-бариевого алюмосиликата гиалофана.

Для сравнения изотопных характеристик $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в фенитизированных карбонатных породах, на сводной диаграмме изотопного состава эндогенных, экзогенных и гидротермально-метасоматических измененных пород помещены данные карбонатитов Среднего Тимана (рис 3 а), так как последние являются источником щелочных флюидов. Карбонатитовый расплав-раствор, как известно, в связи высокой флюидонасыщенностью последовательно переходит в гидротермальный раствор. Это отражается в изотопных характеристиках углерода и кислорода. Изотопное фракционирование Тиманских карбонатитов характеризуются двумя трендами, отражающими магматический и гидротермальный этапы формирования пород. Причем последний этап, видимо, значительно оторван по времени (рис. 3 d). Магматическую стадию карбонатитов характеризует тренд с утяжелением $\delta^{13}\text{C}$ (от -4.7 до -3.6 ‰) и $\delta^{18}\text{O}$ (до 14 ‰), второй тренд характеризуется облегчением $\delta^{13}\text{C}$ и заметным утяжелением $\delta^{18}\text{O}$ (Шумилова, 2012). Сдвиг в сторону утяжеления изотопных значений первично магматических карбонатитов связан с изотопным фракционированием, прошедшим в результате кристаллизационного дифференцирования карбонатного расплава-раствора. На втором этапе становления карбонатитов характеристики изотопного состава отражает смешение мантийного CO_2 с углекислотой корового происхождения. Гидротермально-метасоматические преоб-

разования карбонатных пород быстринской серии практически не влияют на первичные характеристики $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{13}\text{O}$, исключая наиболее метасоматизированные разности (Удуратина, 2014). Изотопные коэффициенты углерода и кислорода в целом находятся в рамках среднестатистических значений для карбонатных пород палеозойского возраста, за исключением наиболее фенитизированных разностей. Изотопные исследования проведены в неизменной вмещающей карбонатной породе ($\delta^{13}\text{C}$ 1.08 ‰; $\delta^{13}\text{O}$ 21.41 ‰), в карбонатной жилке ($\delta^{13}\text{C}$ 0.26 ‰; $\delta^{13}\text{O}$ 20.14 ‰) и в участке полностью перекристаллизованного крупнокристаллического карбоната с реликтами первичной породы ($\delta^{13}\text{C}$ -0.95 ‰; $\delta^{13}\text{O}$ 20.65 ‰) (рис. 3 б; 3 с). На рисунке 3d хорошо прослеживается эволюция изотопных показателей в виде тренда сопряженного облучения углерода и кислорода перекристаллизованного карбонатного материала осадочного происхождения под воздействием эндогенных флюидо-

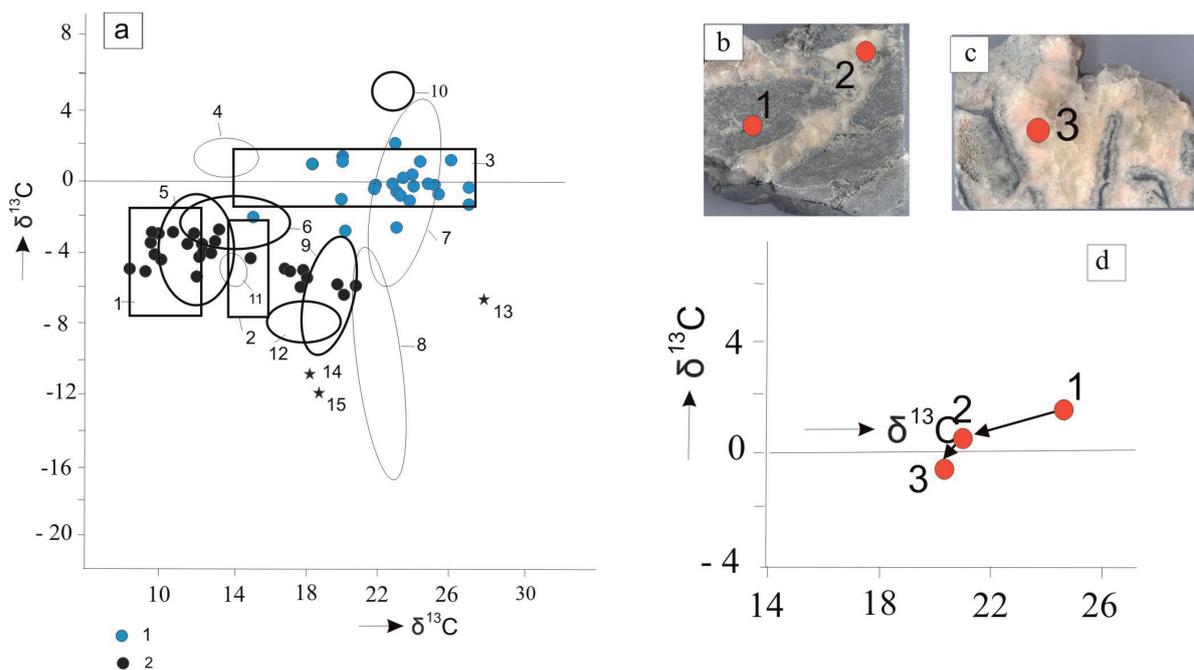


Рис. 3. Изотопные характеристики фенитизированных карбонатных пород.

а – Диаграмма $\delta^{13}\text{C}$ – $\delta^{13}\text{O}$ для карбонатов важнейших генотипов эндогенных и экзогенных горных пород (Силаев, 2008): 1 – мантийные и плутогенные магматиты; 2 – плутогенные гидротермалиты, 3 – морские карбонаты палеозойского возраста; 4 – карбонатные породы протерозойского возраста; 5-6 – листвениты (5) и березиты (6) на месторождении Талбыдулак Левобережный; 7 – осадочные свиты Среднего Урала; 8 – мергели на Верхнекамском соляном месторождении; 9 – карбонаты карстовых полостей и пещер; 10 – арагонитовые травертины Северного Тянь-Шаня; 11 – кальциевые травертины гряда Чернышева; 12 – карбонатные стяжения из современных илов; 13 – 15 раковинный детрит из «новых» кальцитовых травертинов и карбонатных илов.

Условные обозначения: 1 – гидротермально – метасоматически измененные карбонатные породы протерозоя Среднего Тимана. 2 – карбонатиты Среднего Тимана; б – карбонатная порода с гидротермальной жилкой; с – перекристаллизованная карбонатная порода; d – диаграмма $\delta^{13}\text{C}$ – $\delta^{13}\text{O}$ для перекристаллизованного карбоната.

Fig. 3. Isotopic characteristics of fenitized carbonate rocks.

а – Diagram $\delta^{13}\text{C}$ – $\delta^{13}\text{O}$ for carbonates of the most important genotypes of endogenous and exogenous rocks (Silaev, 2008): 1 – mantle and plutogenic magmatites; 2 – plutogenic hydrothermalites; 3 – marine carbonates of Paleozoic age; 4 – carbonate rocks of Proterozoic age; 5-6 – listvenite (5) and beresit (6) at the Talbydulak Levoberezhny deposit; 7 – sedimentary formations of the Middle Urals; 8 – marls in the Verkhnekamskoye salt deposit; 9 – carbonates of karst caves; 10 – aragonite travertines of the Northern Tien Shan; 11 – calcium travertines of the Chernyshev Ridge; 12 – carbonate aggregates from modern silts; 13 – 15 shells of calcite travertines and carbonate silts.

Legend: 1 – Proterozoic carbonate rocks of the Middle Timan are altered by hydrothermal and metasomatic processes. c – recrystallized carbonate rock; d – diagram $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{13}\text{O}$ for recrystallized carbonate.

дов. Наиболее ярко проявляется данный процесс в эгиринсодержащем фените, как наиболее метасоматизированной породе. В этом случае изотопные значения кислорода имеют самые «облегченные» показатели – $\delta^{13}\text{O}$ (15.74 ‰), значения изотопов карбоната так же сдвинулись в сторону облегчения $\delta^{13}\text{C}$ (-2.12 ‰) (табл. 2).

Таблица 2. Значения изотопного состава углерода и кислорода для гидротермально-метасоматически измененных карбонатных пород протерозоя Среднего Тимана.

Table 2. Values of the isotopic composition of carbon and oxygen for hydrothermally-metasomatically altered carbonate rocks of the Proterozoic of the Middle Timan.

Номер образца	$\delta^{13}\text{C}$, ‰	$\delta^{13}\text{O}$, ‰	Номер образца	$\delta^{13}\text{C}$, ‰	$\delta^{13}\text{O}$, ‰	Номер образца	$\delta^{13}\text{C}$, ‰	$\delta^{13}\text{O}$, ‰
SRK 3 - 2	-0.32	25.51	SRK60 - 1	-0.32	25.04	SRK65 - 40	1.51	20.03
SRK 6 - 82б	1.08	24.49	SRK 60 - 2	-0.29	24.22	SRK 67 - 66	1.39	27.36
SRK 6 - 82а	0.26	21.41	SRK 63 - 92 а	-0.01	22.09	SRK 71 - 2	-0.75	23.4
SRK 6 - 82.5	-0.95	20.65	SRK 63 - 92 б	1.59	25.84	SRK 71 - 1	-1.62	25.00
SRK 56а - 2	-2.77	23.09	SRK 63 - 94	2.16	22.73	SRK 6 - 61.4	-0.31	25.32
SRK 57 - 212	-0.06	23.73	SRK 64 - 76-1	-1.16	23.30	SRK 20 - 13 б	-1.27	18.55
SRK 58	0.28	23.41	SRK 64 - 77	0.22	22.08	SRK 20 - 14	-1.68	21.52
SRK 59-141-2	-2.97	20.44	SRK 65 - 34	0.4	26.65	SRK 2013 л-н	0.74	20.18
SRK 146	-2.12	15.74						

Выводы

Исследование нового материала гидротермально-метасоматизированных карбонатных пород Среднего Тимана, подтвердили их геохимическую специализацию на следующие элементы: Ti; Nb; V; Cr; Sc; Ni, Co, Cu, Y и Ba. В результате воздействия гидротермальных растворов и эндогенных щелочных флюидов значения изотопного состава $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{13}\text{O}$ изменились в сторону облегчения за счет влияния эндогенных флюидов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Республики Коми в рамках научного проекта № 2—45-110010.

Литература

1. Голубева И.И., Шуйский А.С., Филиппов В.Н., Исаенко С.И., Макеев Б.А., Смолева И.В., Бурцев И.Н. Редкоземельная и титановая минерализации в метасоматизированных карбонатных породах быстринской серии (Средний Тиман) // Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии. Сыктывкар. ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2020. С. 34–35.
2. Беляев В.В., Лихачев В.В., Швецова И.В. Бокситоносная кора выветривания полевошпатовых метасоматитов на Среднем Тимане. Серия препринтов «Научные доклады». Коми филиала ВН СССР. Вып. 91. 1983 г. 34 с.
3. Костюхин М.И., Степаненко В.И. Байкальский магматизм Канино-Тиманского региона: Л. Изд-во: Наука. 1987. 232 с.
4. Лихачев В.В. Редкометальность бокситоносной коры выветривания Среднего Тимана. Сыктывкар, 1993. 224 с.
5. Перельман А.И. Геохимия. М. Изд-во: Высшая школа. 1989. 527 с.
6. Силаев В.И., Чайковский И.И., Митюшова Т.П., Хазов А.Ф. Современные карбонатные минерализации на испарительных и седиментационно-диагенетических изотопно-геохимических барьерах. Сыктывкар. Изд-во: Геопринт. 2008. 68 с.
7. Степаненко В.И., Лихачев В.В., Швецова И.В. Щелочной метасоматоз и ниобиевая минерализация в рифейских терригенно-карбонатных образованиях Тимана // Эндогенные комплексы Европейского С–В СССР. Вып. 65. Сыктывкар. 1988. С. 33–46.
8. Удуратина О.В., Смолева И.В., Недосекова И.Л., Капитанова В.А. Изотопный состав кислорода и углерода в магматических и осадочных карбонатных породах Среднего Тимана // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2014. № 7. С. 3–5.
9. Шумилова Т.Г., Ковальчук Н.С., Мингалев А.Н., Диваев Ф.К. Изотопный состав углерода и кислорода карбонатов и карбонатитов Косьюского массива (Средний Тиман) Вестник ИГ Коми НЦ УРО РАН. 2012. № 4. С. 9–13.