

Особенности состава минералов группы апатита из ультраосновных лампрофиров Большетагнинского щелочно-ультраосновного карбонатитового массива (Восточно-Саянская область)

Нугуманова Я.Н.¹, Калугина А.Д.^{1,2}

¹ Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, nugumanovayn@igm.nsc.ru

² Институт геологии и геохимии им. А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург

Аннотация. В данной работе установлены особенности химического состава минералов группы апатита из айллицитов Большетагнинского щелочно-ультраосновного карбонатитового массива Восточно-Саянской области и показано их значение в петрологическом аспекте – для классификации близких пород. Изученные минералы группы апатита представляют собой идиоморфные кристаллы размером 10–100 мкм. Зональность в кристаллах не выявлена. В айлликитах Большетагнинского массива установлены фторапатит и гидроксилapatит. Изученные фторапатит и гидроксилapatит характеризуются низким содержанием SrO (до 1 мас. %), PЗЭ (до 0.5 мас. %) и BaO (< 1 мас. %). Также изученные минералы имеют относительно высокое отношение Ca/P (~ 1.80). В данном случае PO₄³⁻ замещается CO₃²⁻ и SiO₄⁴⁻, что подтверждается полученными данными спектроскопии комбинационного рассеяния света и микронзондового анализа. Состав минералов группы апатита из айллицитов Большетагнинского массива по содержанию Sr, PЗЭ, Ba отличается от состава минералов группы апатита из лампроитов, оранжееитов и карбонатитов и схожи с составами из кимберлитов и айллицитов. Поэтому минералы группы апатита могут быть полезны при классификации кимберлитоподобных пород.

Ключевые слова: минералы группы апатита из ультраосновных лампрофиров, фторапатит, гидроксилapatит, айлликиты, кимберлиты, зиминский комплекс, щелочной магматизм.

Peculiar compositional features of apatite group minerals from ultramafic lamprophyres of the Bolshetagninsky alkaline-ultramafic carbonatite massif (East Sayan region)

Nugumanova Ya.N.¹, Kalugina A.D.^{1,2}

¹ Sobolev V.S. Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, nugumanovayn@igm.nsc.ru

² Zavaritsky A.N. Institute of Geology and Geochemistry, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg

Abstract. This paper presents results of studying the composition of apatite group minerals from aillikites of the Bolshetagninsky alkaline-ultramafic carbonatite massif of the East Sayan region. The aim of the research was to determine compositional features of the minerals of the apatite group from the aillikites of the Ziminsky complex. The studied minerals of the apatite group are idiomorphic crystals 10–100 μm in size. Zoning in the crystals is not revealed. The studied minerals of the apatite group from the aillikites of the Bolshetagninsky massif were identified according to the IMA database as fluorapatite and hydroxylapatite. The studied fluorapatite and hydroxylapatite are characterized by a low content of SrO (up to 1 wt. %), REE (up to 0.5 wt. %) and BaO (< 1 wt. %). The studied minerals also have a relatively high Ca/P ratio (~1.80). In our case, PO₄³⁻ substitutes CO₃²⁻ and SiO₄⁴⁻, which is confirmed by our data of Raman spectroscopy and electron microprobe analysis (EMPA). The composition of the apatite group minerals from aillikites in the Bolshetagninsky massif in terms of Sr, REE and minerals Ba differs from the composition of the apatite group minerals from lamproites, orangeites and carbonatites and is similar to the compositions of kimberlites and aillikites. Thus, minerals of the apatite group can be useful in classifying kimberlite-like rocks

Keywords: apatite group minerals from ultramafic lamprophyres, fluorapatite, hydroxylapatite, aillikites, kimberlites, Ziminsky complex, alkaline magmatism.

Введение

Минералы группы апатита являются одними из главных индикаторных минералов кимберлитов и ультраосновных лампрофиров и обладают типоморфными признаками, используемыми при классификации этих пород. Минералы группы апатита в кимберлитах кристаллизуются на поздних

этапах эволюции кимберлитового расплава, они в отличие от ранних ликвидусных минералов были мало изучены.

Айлликиты – это богатые карбонатами ультраосновные лампрофиры, по текстурным особенностям, минеральному и химическому составу схожи с кимберлитами. Так же, как и кимберлиты, айлликиты являются источником информации о процессах, происходящих в мантии, а генетическая связь айлликитов и кимберлитов остается предметом дискуссий. Становление кимберлитов и айлликитов сопровождается активностью позднестадийных флюидов, что затрудняет использование традиционных геохимических методов для классификации этих пород. Поэтому изучение состава минералов основной массы и их эволюционных трендов позволяет исследователям различать кимберлитоподобные породы. Для этих целей в основном используются составы оливинов, шпинелидов, ильменитов и гранатов.

Мы исследовали образцы из даек ультраосновных лампрофиров зиминского комплекса Восточно-Саянской области, с целью определения особенностей химического состава минералов группы апатита из айлликитов.

К зиминскому комплексу ультраосновных щелочных пород и карбонатитов отнесены массивы – Среднезиминский, Белозиминский, Большетагнинский. Ультраосновные лампрофиры (айлликиты) слагают четвертую фазу зиминского комплекса и представлены дайками и трубками взрыва. Петрографически айлликиты схожи со слюдистыми кимберлитами зиминского комплекса (Корнаков, 2019; Ashchepkov, 2020).

Материалы и методы

Исследования выполнены в Центре коллективного пользования научным оборудованием для многоэлементных и изотопных исследований СО РАН (ЦКП МИИ СО РАН) (Новосибирск, Россия).

Полированные образцы горных пород были использованы для определения содержания основных элементов минералов группы апатита с помощью энергодисперсионной спектроскопии в сочетании с визуализацией в отраженных электронах (BSE) с использованием растрового электронного микроскопа TESCAN MIRA 3 LMU JSM-6510LV и JEOL JSM-6510LV с префиксом энергии от X-Max Oxford Instruments для микронзондового анализа. В качестве калибровочного эталона использовался чистый кобальт.

Компонентный состав минералов группы апатита определяли с помощью электронного микронзонда JEOL JXA-8230. Анализ проводился на спектрометрах с волновой дисперсией. Условия анализа: ток зонда – 50 нА, ускоряющее напряжение – 20 кВ, время счета – 10 с (пики), 5 с (фон). Диаметр пучка непосредственно над поверхностью образца составлял 1 мкм. Для калибровки в качестве стандартов использовались синтетический хлорапатит и природный фторапатит.

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС-спектры) были получены с использованием системы Horiba Jobin Yvon LabRAM HR800 в ИГМ СО РАН. Установка оснащена Nd:YAG лазером 532 нм, для фокусировки на образцах использовался микроскоп Olympus BX41 (увеличение $\times 50$). КРС-спектры записывались при комнатной температуре в частотном диапазоне 200–1200 см^{-1} . Время накопления спектра и количество циклов составляли 5–10 с и 5–10, соответственно. Диаметр дифракционной щели составлял 100 мкм, при решетке 1800 делений/мм. Спектры калибровали на известные эмиссионные линии Ne-лампы и пик Si-пластины на 520.6 см^{-1} .

Результаты и обсуждения

Изученные айлликиты Большетагнинского массива характеризуются порфировой структурой, где порфиновые вкрапленники оливина расположены в полностью раскристаллизованной тонко- и мелкозернистой основной массе. Оливин полностью замещен серпентином. Основная масса представлена гранатом двух генераций (20 об. %), перовскитом (до 10 об. %), апатитом (до 10 об. %), шпинелидами (до 5 об. %), чешуйками хлоритизированного флогопита (до 10 об. %), серпентином и кальцитом. Также встречаются единичные зерна рутила (?), титанита, куратита, сидерита.

Минералы группы апатита широко распространены в основной массе изученных пород. Изученные минералы представлены идиоморфными кристаллами, размером 10–100 мкм (рис. 1).

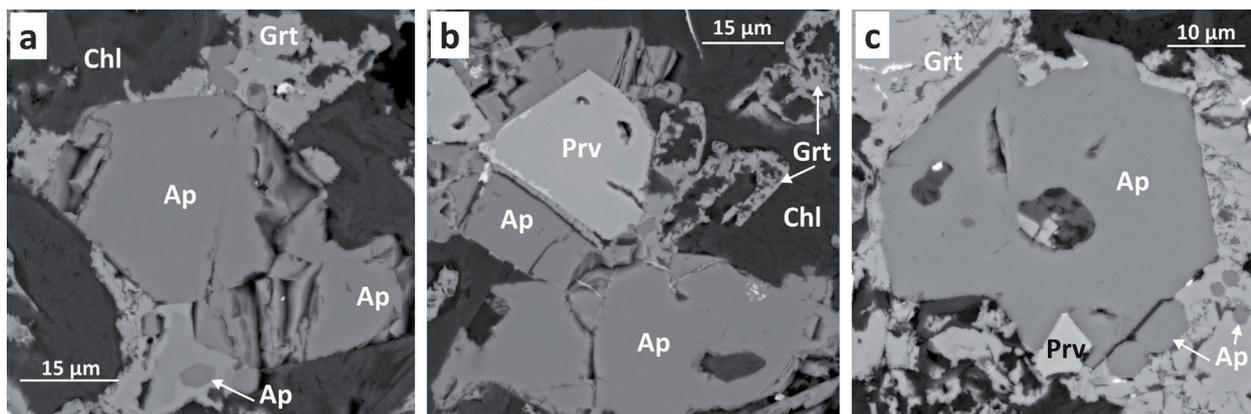


Рис. 1. BSE-изображения минералов группы апатита из айллицитов Большетагнинского массива. Prv – перовскит, Grt – минералы группы гранатов, I (рис. b) и II-генерации (рис. a, c), Chl – минералы группы хлорита, Ap – минералы группы апатита.

Fig. 1. BSE-images of apatite group minerals from aillikites of the Bolshetagninsky massif. Prv – perovskite, Grt – minerals of the garnet group, I (fig. b) and II-generation (fig. a, c), Chl – minerals of the chlorite group, Ap – minerals of the apatite group.

Кристаллы апатитов часто содержат мономинеральные включения перовскита, состав которых идентичен составу перовскита из основной массы айллицитов. Сами апатиты в основном расположены в агрегатах низкотитанистого андрадита.

По составу кристаллы гомогенные. Содержание CaO варьирует в пределах 54.03–55.21 мас. %, P_2O_5 – 37.70–39.95 мас. %, F – 1.37–1.57 мас. %, SiO_2 – 1.13–2.4 % (рис. 2). Изученные минералы группы апатита имеют низкое содержание PЗЭ (до 0.5 мас. %) и SrO (до 1 мас. %) (рис. 2 А-В).

Отношение Ca/P для минералов группы апатита с идеальной формулой должно быть 1.667, в нашем случае это отношение выше и составляет ~ 1.80 (Харьков и др., 1989; Wopenka, 2005). Анионные комплексы, такие как AsO_4^{3-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , SiO_4^{4-} могут замещать PO_4^{3-} . С помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света мы провели исследование на наличие AsO_4^{3-} , SO_4^{2-} ,

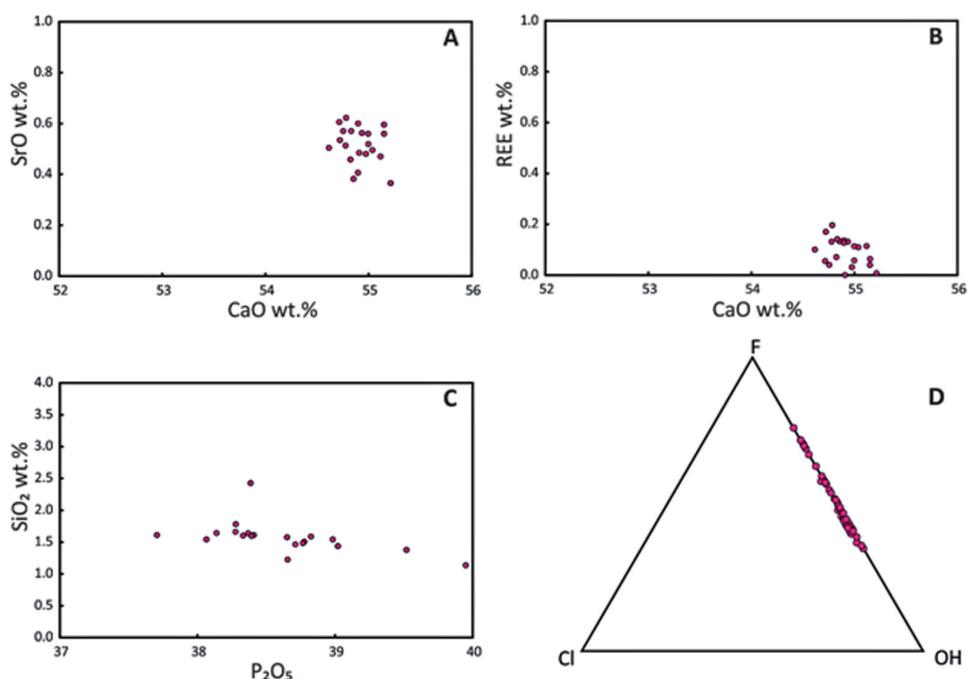


Рис. 2. Диаграммы составов минералов группы апатита из айллицитов Большетагнинского массива.
Fig. 2. Compositional diagrams of minerals of the apatite group from aillikites of the Bolshetagninsky massif.

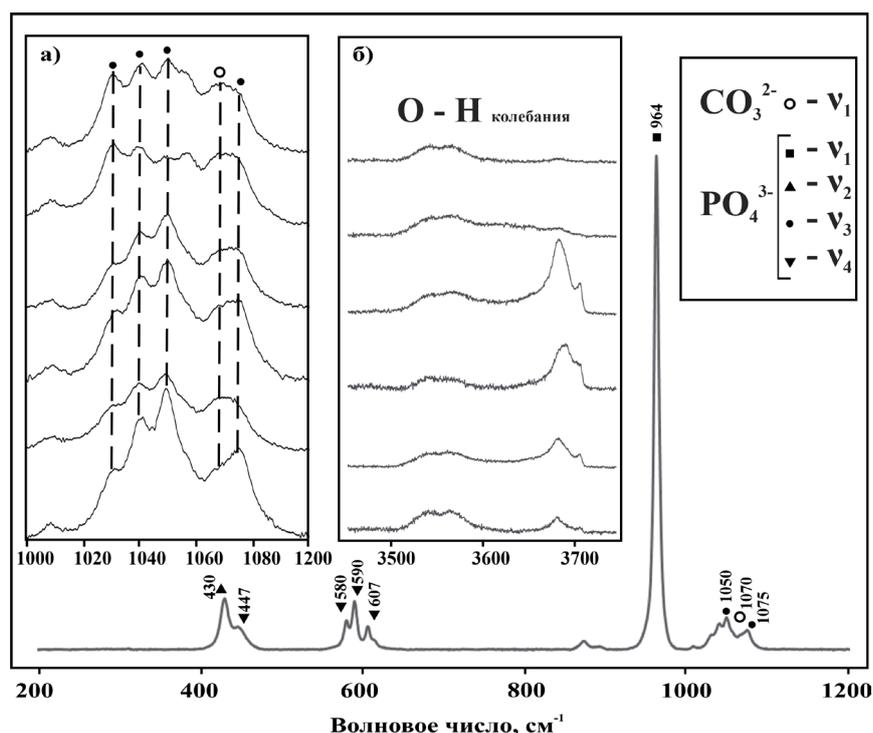


Рис. 3. КРС-спектры минералов группы апатита из айллицитов Большетагнинского массива: $\nu_1(\text{CO}_3^{2-})$ – симметричные валентные колебания в CO_3^{2-} , $\nu_1(\text{PO}_4^{3-})$ – мода симметричных валентных колебаний PO_4^{3-} , $\nu_2(\text{PO}_4^{3-})$ – мода симметричных деформационных колебаний PO_4^{3-} , $\nu_3(\text{PO}_4^{3-})$ – моды ассиметричных валентных колебаний PO_4^{3-} , $\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$ – моды ассиметричных деформационных колебаний PO_4^{3-} ; а) положения пиков мод $\nu_3(\text{PO}_4^{3-})$ (1075, 1050, 1040, 1030 cm^{-1}) и моды $\nu_1(\text{CO}_3^{2-})$ (1071 cm^{-1}) в КРС-спектрах исследованных апатитов (1000–1200 cm^{-1}); б) диапазон КРС-спектра О – Н колебаний.

Fig. 3. Raman spectra of minerals of the apatite group from aillikites of the Bolshetagninsky massif: $\nu_1(\text{CO}_3^{2-})$ is symmetric stretching vibrations mode of CO_3^{2-} , $\nu_1(\text{PO}_4^{3-})$ is symmetric stretching vibration mode of PO_4^{3-} , $\nu_2(\text{PO}_4^{3-})$ is symmetric bending vibration mode of PO_4^{3-} , $\nu_3(\text{PO}_4^{3-})$ is asymmetric stretching vibration mode of PO_4^{3-} , and $\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$ is asymmetric bending vibration modes of PO_4^{3-} ; а) peak positions of the modes $\nu_3(\text{PO}_4^{3-})$ (1075, 1050, 1040, 1030 cm^{-1}) and the mode $\nu_1(\text{CO}_3^{2-})$ (1071 cm^{-1}) of the Raman spectra of studied apatites (1000–1200 cm^{-1}); б) O – H vibration region of the Raman spectra.

CO_3^{2-} , SiO_4^{4-} и ОН. Для КРС-спектров исследованных апатитов характерно проявление наиболее интенсивного пика с частотой $\sim 964 \text{ cm}^{-1}$, который отражает валентные симметричные колебания $\text{PO}_4^{3-} - \nu_1(\text{PO}_4^{3-})$ (рис. 3). Пики с частотами 1075, 1050, 1040, 1030 cm^{-1} проявляются в результате ассиметричных валентных колебаний $\text{PO}_4^{3-} - \nu_3(\text{PO}_4^{3-})$, при этом пик моды валентных колебаний $\nu_3(\text{PO}_4^{3-})$ с частотой $\sim 1075 \text{ cm}^{-1}$ обычно перекрывается с пиком моды симметричных валентных колебаний $\nu_1(\text{CO}_3^{2-})$ (1071 cm^{-1}) (рис. 3 а). В частотном диапазоне 400–610 cm^{-1} расположены моды симметричных (ν_2) и ассиметричных (ν_4) деформационных колебаний PO_4^{3-} . Также, для полученных спектров характерно проявление пиков мод колебаний О-Н (рис. 3 б). Таким образом, полученные КРС-спектры исследованных минералов группы апатита характеризуются проявлением пиков мод колебаний О-Н и CO_3 и отсутствием пиков AsO_4^{3-} , SO_4^{2-} , SiO_4^{4-} .

КРС-спектры исследованных минералов группы апатита показали отсутствие пиков SiO_4^{4-} . Однако данные микронзондового анализа характеризуются наличием SiO_2 (1.13–1.78 мас. %). Есть вероятность, что при проведении микронзондового анализа Si мог захватываться из минералов группы гранатов, в агрегатах которых расположены минералы группы апатита. Однако мы исключаем такую возможность, так как анализы были проведены в центрах более крупных кристаллах (50–100 мкм) апатитов. Вероятно, отсутствие пиков мод SiO_4^{4-} в полученных КРС-спектрах может быть связано с низкими интенсивностями этих мод и фоновым наложением спектра граната (андрадита).

По данным рентгеноспектрального микроанализа и спектроскопии комбинационного рассеяния мы рассчитали по стехиометрии апатитов формульные коэффициенты и получили следующую фор-

мулу для исследованных зерен: $(\text{Ca}_{4.23-4.55} \text{Sr}_{0.30-0.60} \text{REE}_{0.01-0.25} \text{Ba}_{0.01-0.20}) (\text{P}_{2.33-2.51} \text{C}_{0.41-0.37} \text{Si}_{0.14-0.40}) \text{O}_{12} (\text{F}_{0.48-0.71} \text{OH}_{0.28-0.60})$. Согласно утвержденному IMA списку минералов, изученные минералы группы апатита классифицируются как фторапатит и гидроксилapatит.

Mitchell, 1986, 1995 предполагает, что кимберлитовый апатит обеднен SrO и PЗЭ (< 1 мас. %). Лампроитовые апатиты характеризуются высоким содержанием SrO (обычно 1–6 мас. %) и BaO (до 18 мас. %) и низким содержанием PЗЭ (< 2 мас. %). Оранжеитовые апатиты имеют относительно высокое содержание SrO (от 1 до 6 мас. %) и низкое содержание PЗЭ (< 1 мас. %). Недавние исследования (Soltys A. et al., 2020) указывают на то, что апатит с низким содержанием Sr обычно характерен для кимберлитоподных пород, слагающих силлы и дайки. Однако обогащение Sr для таких апатитов может происходить в результате наложения гидротермальных флюидов (Chakhmouradian et al., 2002). В работе (Soltys A. et al., 2020) сообщается, что состав апатитов из кимберлитов, лампроитов, карбонатитов различен: лампроитовые апатиты имеют более высокое содержание легких PЗЭ, Sr, F и S, низкое содержание Si. Карбонатитовые апатиты относительно апатитов кимберлитов имеют более высокое содержание легких PЗЭ, F, Cl и S, но более низкое содержание Fe. Авторы отмечают, что апатиты из различных трубок и даек кимберлитов и айлликитов очень схожи по своему химическому составу.

Изученные минералы группы апатита характеризуются низким содержанием SrO, PЗЭ и BaO (< 1 мас. %), что отличает их состав от состава апатитов из лампроитов, оранжеитов и карбонатитов и делает схожим с составом апатитов из кимберлитов и других айлликитов мира.

Заключение

Таким образом, изученные минералы группы апатита из айлликитов Большетагинского массива были определены как фторапатит и гидроксилapatит.

Изученные фторапатит и гидроксилapatит характеризуются низким содержанием SrO (до 1 мас. %), PЗЭ (до 0.5 мас. %) и BaO (< 1 мас. %). Также изученные минералы имеют относительно высокое отношение Ca/P (~1.80). В нашем случае PO_4^{3-} замещается CO_3^{2-} и SiO_4^{4-} , что подтверждается полученными данными спектроскопии комбинационного рассеяния и рентгеноспектрального микроанализа, соответственно. Состав минералов группы апатита из айлликитов Большетагинского массива по содержанию Sr, PЗЭ, Ba отличается от состава минералов группы апатита из лампроитов, оранжеитов и карбонатитов и схожи с составами из кимберлитов и других айлликитов мира. Поэтому минералы группы апатита могут быть полезны при классификации кимберлитоподобных пород.

Исследования проводились за счет средств гранта РФФИ 19-17-00019.

Литература

1. Корнаков В.В., Матвейчук А.А., Кнудова С.В. Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1:200 000. Издание второе. Серия Восточно-Саянская. Лист N-47-XXIII (Белая Зима), М. Изд-во: Роснедра. 2019. 132 с.
2. Харьков А.Д., Квасница В.Н., Сафронов А.Ф., Зинчук Н.Н. Типоморфизм алмаза и его минералов-спутников из кимберлитов. Киев. Изд-во: Наук думка. 1989. 184 с.
3. Ashchepkov I., Zhmodik S., Belyanin D., Kiseleva O., Medvedev N., Travin A., Yudin D., Karmanov N., Downes H. Aillikites and Alkali Ultramafic Lamprophyres of the Beloziminsky Alkaline Ultrabasic-Carbonatite Massif: Possible Origin and Relations with Ore Deposits // *Minerals*. V. 10 (5). 2020. P. 404. <http://dx.doi.org/10.3390/min10050404>.
4. Chakhmouradian AR, Reguir EP, Mitchell RH. Strontium-apatite: New occurrences, and the extent of Sr-for-Ca substitution in apatite-group minerals // *Can Mineral*. V. 40. 2002. P. 121–136.
5. Mitchell RH. Kimberlites: mineralogy, geochemistry, and petrology. Springer Science & Business Media. New York. 1986.
6. Mitchell RH. Kimberlites, Orangeites, and Related Rocks. Springer Science & Business Media. New York. 1995.
7. Soltys A., Giuliani A., Phillips D. Apatite compositions and groundmass mineralogy record divergent melt/fluid evolution trajectories in coherent kimberlites caused by differing emplacement mechanisms // *Mineralogy and Petrology*. 2020. 49 p.
8. Wopenka Brigitte, Pasteris Jill D. A mineralogical perspective on the apatite in bone // *Materials Science and Engineering C*. V. 25. 2005. P. 131–143.