

Ниобиевая минерализация массива Салланлатва (Кольский регион)

Сидоров М.Ю., Козлов Е.Н., Фомина Е.Н.

Геологический институт ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, sidorov@geoksc.apatity.ru

Аннотация. В карбонатитах массива Салланлатва выявлены четыре минерала-концентратора ниобия: (1) луешит, распространённый в кальцитовых карбонатитах, (2) минералы группы пироклора, развитые повсеместно, а также (3) ниобиевый рутил и (4) ниобиевый ильменит, встречающиеся в взрывчатых карбонатитовых брекчиях. Самым ранним минералом ниобия является луешит, который образовался в условиях высокого Na/Ca отношения и недостатка фтора в карбонатитовом расплаве. После этого в два этапа происходила кристаллизация минералов группы пироклора. Ниобиевый рутил и ниобиевый ильменит образовались в результате поздней переработки карбонатитовых взрывчатых брекчий гидротермальными растворами.

Ключевые слова: Кольская щелочная провинция, массив Салланлатва, луешит, минералы группы пироклора, ниобиевый рутил, ниобиевый ильменит.

Nb-mineralization in the Sallanlatva massif (Kola region)

Sidorov M.Yu., Kozlov E.N., Fomina E.N.

Geological Institute KSC RAS, Apatity, sidorov@geoksc.apatity.ru

Abstract. Four niobium-bearing minerals were identified in carbonatites of the Sallanlatva massif: (1) lueshite, common in calcite carbonatites, (2) pyrochlore group minerals, ubiquitous in all carbonatites, as well as (3) Nb-rutile and (4) Nb-ilmenite, both found in explosive carbonatite breccias. The earliest mineral hosting Nb is lueshite. It was formed at high Na/Ca ratio and fluorine deficiency in carbonatite melt. This was followed by two-stage crystallization of the pyrochlore group minerals. Nb-rutile and Nb-ilmenite were formed during late processing of carbonatite explosive breccias by hydrothermal solutions.

Keywords: Kola alkaline province, Sallanlatva massif, lueshite, pyrochlore group minerals, Nb-rutile, Nb-ilmenite.

Введение

Важность ниобия для современной мировой промышленности трудно переоценить. Благодаря своим свойствам (тугоплавкости, жаропрочности, высокой коррозионной стойкости и пластичности) этот металл и материалы на его основе используются во многих областях высокотехнологического производства, таких как химическое машиностроение, производство сверхпроводников, атомная энергетика, авиа- и ракетостроение и т.д. Мировое потребление ниобия с 2000 по 2017 г. возросло почти в три раза – с 40 000 до 110 000 тонн (Dolganova et al., 2020). В настоящее время главным источником ниобия для мировой промышленности являются месторождения в карбонатитовых массивах Бразилии и Канады; большая часть запасов этого металла также связана с карбонатитами (Simandl et al., 2018). В карбонатитовых массивах девонской Кольской щелочной провинции, расположенной на территории Фенноскандинавского щита, широко проявлена ниобиевая минерализация, а в одном из них, массиве Салланлатва, в 1980-х гг. открыто ниобиевое месторождение, в котором основными концентраторами ниобия являются луешит и минералы группы пироклора (Афанасьев, 2011). Проведённые нами исследования показывают, что в карбонатитах этого массива присутствуют также и другие минералы с высокими содержаниями ниобия.

Геологическое описание массива Салланлатва

Массив Салланлатва, обнаруженный в 1957 г. при проверке аэромагнитной аномалии (Серба, 1962) и разведанный в период 1978-1988 гг. (Афанасьев, 2011), по своему внутреннему строению относится к массивам центрального типа, для которых характерно размещение карбонатитов в центре комплекса более ранних силикатных щелочно-ультраосновных пород (Kapustin, 1980). Последние представлены в массиве Салланлатва (от ранних пород к поздним) мельтейгитами краевой зоны, ийолитами внутренней зоны (рис. 1 а) и небольшими телами уртитов (Кухаренко и др., 1965).

Площадь массива вместе с зоной фенитизации составляет около 9 км². Мельтейгиты образуют дугообразное тело латеральной мощностью 80–100 м и представляют собой тонкозернистые породы с флюидално-полосчатой текстурой. Простирание полосчатости в мельтейгитах, выраженной ленточными агрегатами диопсида и нефелина или призматическими кристаллами диопсида, параллельно контурам интрузии и погружается к центру массива под углами 60–70° (Кухаренко и др., 1965; Zaitsev et al., 2004).

К центру массива мельтейгиты постепенно переходят в ийолиты за счет увеличения в них содержания нефелина. Ийолиты слагают центральную часть массива, образуя зону шириной 0.5–1 км, и представляют собой в основном среднезернистые массивные, порфировидные, иногда полосчатые породы, сложенные эгирин-диопсидом и нефелином. В меньших количествах в них присутствуют апатит, магнетит, титанит, титанистый андрадит и перовскит. В ийолитах, расположенных вблизи карбонатитов, появляется кальцит. Также во внутренней части ийолитовой зоны встречены многочисленные тела ийолит-пегматитов протяженностью до 400 м и гнездо- и жилообразные тела

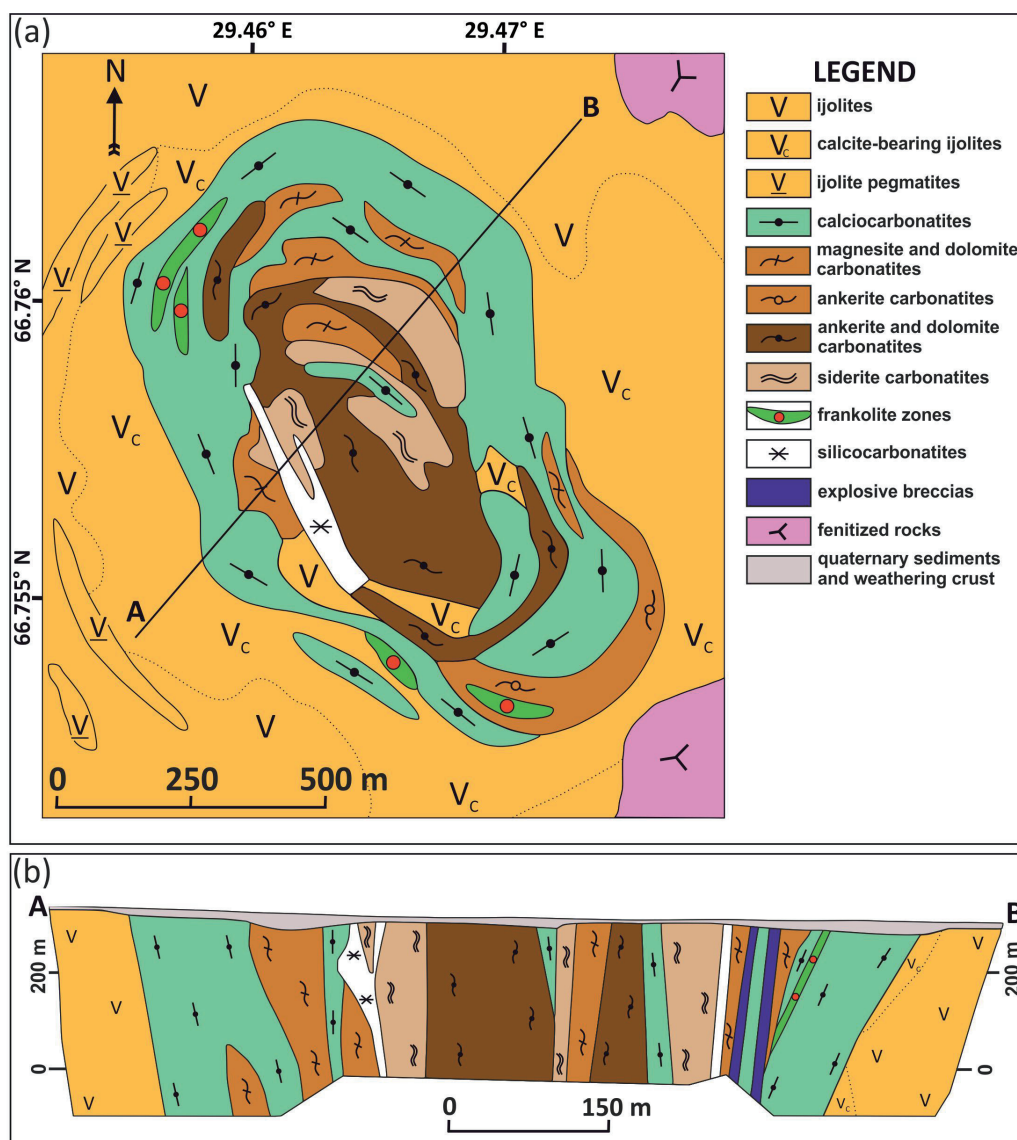


Рис. 1. (а) – схема геологического строения центральной части щелочно-ультраосновного карбонатитового массива Салланлатва по (Афанасьев, 2011) с упрощениями. (б) – геологический разрез по линии А-В. Упомянутые в тексте мельтейгиты и уртиты на схеме не указаны.

Fig. 1. (a) – geological scheme of the Sallanlatva alkaline-ultrabasic carbonatite complex, simplified after (Afanasyev, 2011). (b) – geological cross section along the line A-B. Melteigites and urtites mentioned in the text are not shown in the scheme.

крупнозернистых уртитов, одно из которых в западной части массива имеет мощность до 200 м. От вмещающих протерозойских метабазальтов массив отделен зоной фенитизации, мощность которой достигает 1.5 км.

Карбонатиты, расположенные в центральной части массива на площади 0.67 км², образуют трубообразное крутопадающее тело, прослеженное разведочными скважинами до глубины 500 м. От ийолитов и уртитов они отделены резкими контактами, в области которых вмещающие породы подверглись сильной флогопитизации с образованием слюдитов мощностью 8 м. Внешняя зона сложена самыми ранними и наиболее распространенными кальцитовыми карбонатитами, в которых встречаются обломки измененных ийолитов и уртитов, содержание которых может достигать 40–50 %. Отличительной особенностью этих карбонатитов является высокое, экономически значимое содержание ниобия, связанное с луешитом и, в меньшей степени, минералами группы пироклора. Возраст кристаллизации циркона из кальцитовых карбонатитов оценивается в 375 ± 5 млн. лет (Zaitsev et al., 2004). Анкеритовые и анкерит-доломитовые карбонатиты представлены во внутренней зоне и переходы между этими разновидностями постепенные. Самыми поздними являются сидеритовые карбонатиты, которые образуют многочисленные жилы в центре тела и характеризуются полосчатой, линзовидной или брекчиевидной структурой. В сидеритовых карбонатитах распространен барит (до 13.8 %), запасы которого весьма значительны. В пределах карбонатитового тела также выявлены жилообразные зоны франколитовых и хлорит-карбонатных (силикокарбонатных) пород. В кальцитовых карбонатитах с луешитом и анкерит-доломитовых карбонатитах встречены взрывные карбонатитовые брекчии двух типов (рис. 1 б): с кальцитовым цементом и обломками флогопитовых глиммеритов и с хлорит-доломитовым цементом и обломками сидеритовых карбонатитов (Сидоров и др., 2021).

Широкое распространение сидеритовых карбонатитов, а также значительные концентрации ниобия в луешите, а не в минералах группы пироклора, позволяют назвать массив Салланлатва уникальными по сравнению с другими карбонатитовыми щелочно-ультраосновными массивами Кольской щелочной провинции.

Ниобиевые минералы в карбонатитах массива Салланлатва

Наиболее распространённым минералом-концентратором ниобия массиве Салланлатва является *луешит*. Он встречается в виде идиоморфных призматических кристаллов размером до 0.5 мм, образующих редкую равномерную вкрапленность среди других минералов кальцитовых карбонатитов. Взаимоотношения с другими минералами показывают, что луешит кристаллизовался из карбонатитового расплава одним из первых, ранее магнетита и биотита (рис. 2 а). Во внутреннем строении кристаллов луешита в обратно-рассеянных электронах отчётливо видна секториальность (рис. 2 б), свидетельствующая об их росте в условиях всестороннего и равномерного поступления питающих потоков (Икорникова, 1975). Состав луешита варьирует в следующих пределах (мас. %): Nb₂O₅ – 74.21–77.86, Na₂O – 16.42–18.38, TiO₂ – 1.05–2.51, CaO – 0.68–1.34, Ce₂O₃ – до 0.62, Ta₂O₅ – до 1.86, эмпирическая формула – (Na_{0.942-0.978}Ca_{0.019-0.039}Ce_{0-0.003/0.973-1.007}(Nb_{0.95-0.971}Ti_{0.035-0.039}Ta_{0-0.003/0.999-1.008})O₃. Так как кальцитовые карбонатиты в массиве Салланлатва являются наиболее распространёнными среди других пород карбонатитового ядра массива, то общее количество связанного с луешитом ниобия в этих породах достаточно велико (Афанасьев, 2011).

Минералы группы пироклора образуют идиоморфные мелкие кристаллы (до 100 мкм), встречающиеся во всех рассмотренных разновидностях карбонатитов и взрывных карбонатитовых брекчий. Кристаллизация минералов группы пироклора происходила позже магнетита и биотита, но до образования карбонатных минералов. Во всех изученных кристаллах встречены две генерации минералов группы пироклора (рис. 2 с, d). Первая генерация, находящаяся в центре кристаллов, представлена урановым *оксикальциопироклором* (Atencio et al., 2010), химический состав которого изменяется в следующих пределах (мас. %): F – до 1.12, Nb₂O₅ – 42.01–44.56, Na₂O – до 3.25, CaO – 3.97–4.13, SiO₂ – 5.95–6.47, SrO – 7.85–8.15, BaO – 3.67–3.88, Ta₂O₅ – до 4.05, TiO₂ – 1.98–2.00, Ce₂O₃ – до 0.54, K₂O – 0.42–0.44, UO₂ – 7.66–7.74, FeO – 2.36–2.53. Эмпириче-

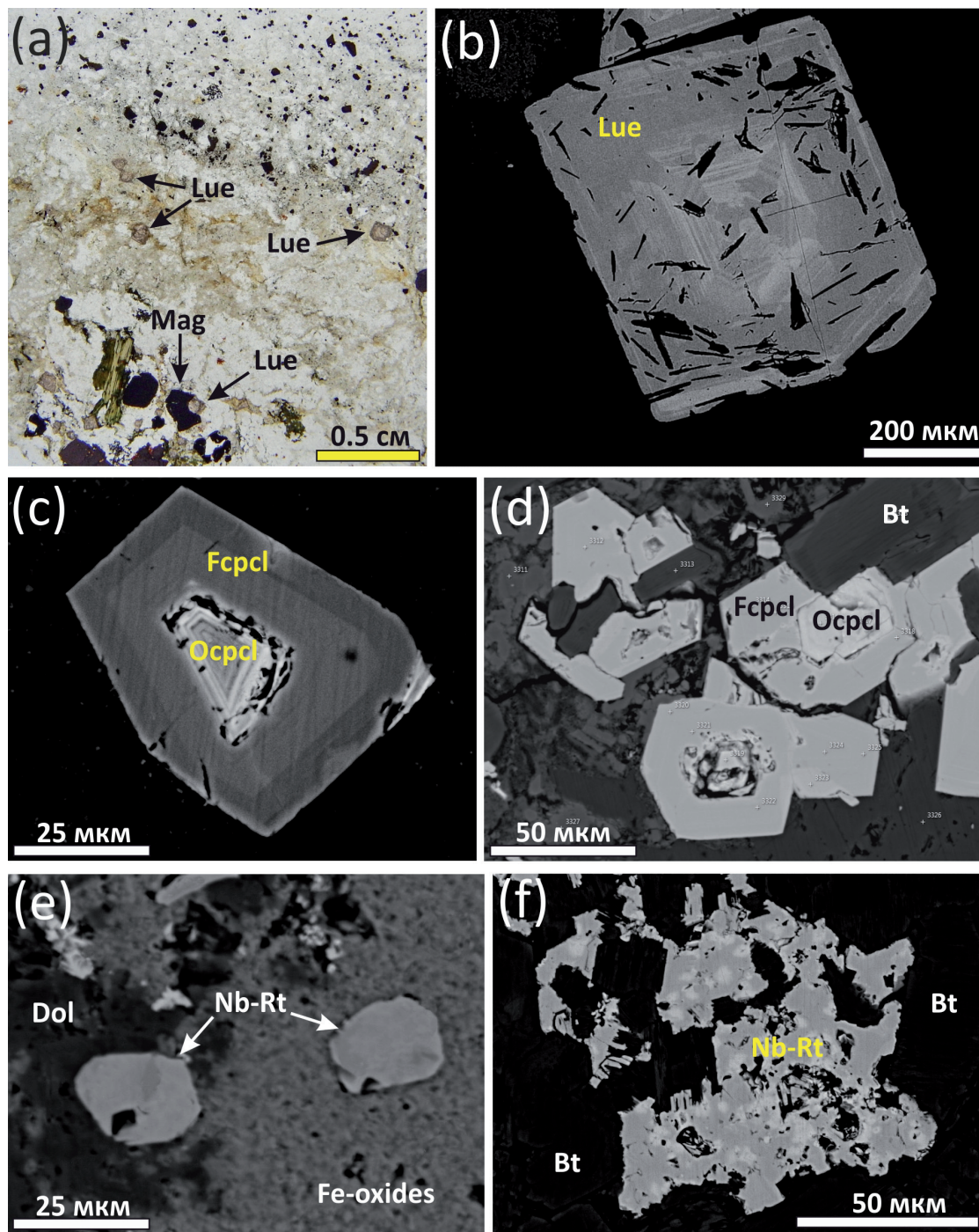


Рис. 2. Минералы-концентраты ниобия в карбонатитах массива Салланлатва. (а) – луешит в кальцитовом карбонатите; (б) – секториальная зональность в кристалле луешита; (с) и (д) – минералы группы пирохлора в кальцитовом карбонатите; (е) – ниобиевый рутил в карбонатитовой взрывной брекчии; (ф) – ниобиевый ильменит в карбонатитовой взрывной брекчии. Изображение (а) – фотография шлифа, проходящий свет, без анализатора; изображения (б-ф) в обратно-рассеянных электронах (BSE). Обозначения: Lue – луешит, Ocpcl – оксикальциопирохлор, Fcpcl – фторкальциопирохлор, Mag – магнетит, Bt – биотит, Dol – доломит, Nb-Rt – ниобиевый рутил, Nb-Ilm – ниобиевый ильменит и Fe-oxides – оксиды/гидроксиды железа.

1. Fig. 2. Nb-bearing minerals in carbonatites of the Sallanlatva massif. (a) – lueshite in calcic carbonatite; (b) – sectorial zonation in the lueshite crystal; (c) and (d) – pyrochlore group minerals in the calcic carbonatite; (e) – Nb-rutile in carbonatite explosive breccias; (f) – Nb-ilmenite in the carbonatite explosive breccias. Image (a) – thin section photo, transmitted light, parallel Nicols; (b-f) – back-scattered electron images (BSE). Symbols: Lue – lueshite, Ocpcl – oxycalciopyrochlore, Fcpcl – fluorcalciopyrochlore, Mag – magnetite, Bt – biotite, Dol – dolomite, Nb-Rt – Nb-bearing rutile, Nb-Ilm – Nb-bearing ilmenite and Fe-oxides – iron oxides/hydroxides.

ская формула $(\square_{0.885-1.083}\text{Ca}_{0.292-0.399}\text{Na}_{0-0.431}\text{Sr}_{0.142-0.327}\text{Ba}_{0.102-0.202}\text{Fe}_{0.110-0.162}\text{U}_{0.006-0.114}\text{Ce}_{0-0.014})_{0.917-1.115}(\text{Nb}_{1.386-1.825}\text{Si}_{0.086-0.447}\text{Ti}_{0.093-0.107}\text{Ta}_{0-0.079})_{2.0}\text{O}_6(\text{F}_{0-0.392}\text{K}_{0-0.038}\text{OH})$. Вторая генерация, из которой состоит краевая зона кристаллов, резко отличается по составу от оксикальциопироксидов и соответствует *фторкальциопироксиду* (мас. %): F – 5.0–5.26, Nb₂O₅ – 62.0–63.59, Na₂O – 8.95–9.12, CaO – 14.21–15.00, SiO₂ – 2.95–3.02, SrO – до 1, Ta₂O₅ – до 0.7, TiO₂ – 2.65–2.72, Ce₂O₃ – до 0.32, K₂O – до 0.23, FeO – до 0.54. Эмпирическая формула $(\square_{0-0.014}\text{Na}_{0.966-1.053}\text{Ca}_{0.899-0.987}\text{Sr}_{0.035-0.075}\text{Fe}_{0.022-0.066}\text{Ba}_{0-0.013}\text{Ce}_{0-0.007})_{1.986-2.105}(\text{Nb}_{1.690-1.929}\text{Si}_{0.012-0.180}\text{Ti}_{0.052-0.121}\text{Ta}_{0-0.011})_{2.0}\text{O}_6(\text{F}_{0.966-1.118}\text{K}_{0-0.019}\text{OH})$. Между двумя генерациями отчетливо видны признаки растворения, указывающие на перерыв в отложении вещества.

В карбонатитовых взрывчатых брекчиях встречаются другие минералы-концентраты ниобия. *Ниобиевый рутил* образует мелкие (до 30 мкм) изометричные зёрна в гидротермально переработанном карбонатитовом цементе и поздних прожилках оксидов/гидроксидов железа (рис. 2, е). Состав ниобиевого рутила изменяется в следующих пределах (мас. %): TiO₂ – 76.80–83.79, Nb₂O₅ – 7.99–14.93, FeO – 4.50–5.63, CaO – 0.91–1.71, V₂O₅ – до 1.76, эмпирическая формула $(\text{Ti}_{0.835-0.915}\text{Nb}_{0.040-0.098}\text{Fe}_{0.043-0.068}\text{V}_{0-0.016})_{1.013-1.026}\text{O}_2$. *Ниобиевый ильменит* представлен ксеноморфными выделениями (до 100 мкм) в интерстициях кристаллов биотита (рис. 2 f). В них наблюдается внутрифазовая неоднородность, связанная с колебаниями химического состава: присутствуют обогащенные ниобием участки (до 15.09 % Nb₂O₅), неравномерно расположенные среди основной массы, в которой содержание ниобия невелико (не более 2.19% Nb₂O₅), эмпирическая формула $(\text{Fe}^{2+}_{0.829-0.970}\text{F}^{3+}_{0-0.100}\text{Mn}_{0.008-0.042})_{0.915-1.015}(\text{Ti}_{0.764-0.982}\text{Nb}_{0.090-0.235})_{0.943-0.991}\text{O}_3$ (расчёт формулы ильменита проводился по методике, предложенной в (Carmichael, 1966)).

Выводы

В карбонатитах массива Салланлатва присутствуют четыре минерала-концентраты ниобия: (1) луешит (в кальцитовых карбонатитах), (2) минералы группы пироксидов двух генераций (развиты повсеместно), (3) ниобиевый рутил и (4) ниобиевый ильменит в взрывчатых карбонатитовых брекчиях.

Изучение минеральных парагенезисов позволяет выделить следующую последовательность образования ниобиевых минералов в карбонатитах. Первым кристаллизовался луешит, причем его образование происходило при относительно высоком Na/Ca отношении в первичном карбонатитовом расплаве при существенном недостатке фтора (Chakhmouradian and Mitchell, 1998). Луешит является одним из типичных акцессорных минералов и отмечен в большинстве карбонатитовых массивов мира, однако, лишь в массиве Салланлатва этот минерал представлен в значительных количествах, что указывает на очень специфическое протекание процессов образования кальцитовых карбонатитов. Минералы группы пироксидов, представленные двумя генерациями (оксикальциопироксид в центральной и фторкальциопироксид в краевой зонах кристаллов), кристаллизовались после луешита при преобладании кальция и обогащении расплава/флюида фтором. Ниобиевый рутил и ниобиевый ильменит образовались при поздней гидро(карбо)термальной переработке взрывчатых карбонатитовых брекчий, повышенная проницаемость которых из-за структурных и текстурных особенностей этих пород способствовала процессам выщелачивания и перераспределения ниобия, титана и железа из ранее образованных минералов. Обогащение ниобием рутила и других полиморфных модификаций оксида титана, а также ильменита, характерно для многих карбонатитовых массивов, например, Вуориярви (Кольская щелочная провинция; Kozlov et al., 2018), Morro dos Seis Lagos (Бразилия; Giovannini et al., 2017).

Выявление и всестороннее изучение минералов-концентратов ниобия позволяет более полно проследить этапы развития карбонатитовых массивов как на магматических, так и на постмагматических этапах их образования.

Работа выполнена в рамках исследовательского проекта Российского научного фонда «Механизм образования поздних редкометалльных (PЗЭ, Nb) карбонатитов: от магмогенерации до гипергенеза» № 19-77-10039.

Литература

1. Афанасьев Б.В. Минеральные ресурсы щёлочно-ультраосновных массивов Кольского полуострова. – СПб. Изд-во: Роза ветров. 2011. 224 с.
2. Икорникова Н.Ю. Гидротермальный синтез кристаллов в хлоридных системах. М. Изд-во: Наука. 1975. 224 с.
3. Кухаренко А.А., Орлова М.П., Булах А.Г., Багдасаров Э.А., Римская-Корсакова О.А., Нефёдов Е.И., Ильинский Г.А., Сергеев А.С., Абакумова Н.Б. Каледонский комплекс ультраосновных, щелочных пород и карбонатитов Кольского полуострова и северной Карелии. М. Изд-во: Недра. 1965. 772 с.
4. Серба Б.И. Салланлатвинский массив щелочных пород и карбонатитов / Магматические образования Кольского полуострова. Л. Изд-во: Академии наук СССР. 1962. С. 58–64.
5. Сидоров М.Ю., Козлов Е.Н., Фомина Е.Н. Геология, петрография и минералогия эксплозивных брекчий массива Салланлатва, Кольский регион // Вестник МГТУ. 2021. Т. 24. № 1. С. 57–68. DOI: <https://doi.org/10.21443/1560-9278-2021-24-1-57-68>.
6. Atencio D., Andrade M.B., Christy A.G., Giere R., Kartashov P.M. The pyrochlore supergroup of minerals: nomenclature // *Canadian Mineralogist*. 2010. V. 48. P. 569–594. DOI: 10.3749/canmin.48.3.673.
7. Carmichael I.S.E. The iron-titanium oxides of salic volcanic rocks and their associated ferromagnesian silicates // *Contribution to Mineralogy and Petrology*. 1966. V. 14. P. 36–64. DOI: 10.1007/BF00370985.
8. Chakhmouradian A.R., Mitchell R. Lueshire, pyrochlore and monazite-(Ce) from apatite-dolomite carbonatite, Lesnaya Varaka complex, Kola Peninsula, Russia // *Mineralogical Magazine*. 1998. V. 62. I. 6. P. 769–782. DOI: 10.1180/002646198548151.
9. Dolganova I., Bosch F., Bach V., Baitz M., Finkbeiner M. Life cycle assessment of ferro niobium // *The International Journal of Life Cycle Assessment*. 2020. V. 25. I. 3 P. 611–619. DOI: 10.1007/s11367-019-01714-7.
10. Giovannini A.L., Mitchell R.H., Neto A.C.B., Moura C., Pereira V.P., Porto C.G. Mineralogy and geochemistry of the Morro dos Seis Lagos siderite carbonatite, Amazonas, Brazil // *Lithos*. 2020. V. 360–361. DOI: 10.1016/j.lithos.2020.105433.
11. Kapustin Y.L. *Mineralogy of Carbonatites*: Amerind Publishing, New Delhi. 1980. 259 p.
12. Kozlov E., Fomina E., Sidorov M., Shilovskikh V.V. Ti-Nb Mineralization of Late Carbonatites and Role of Fluids in Its Formation: Petyayan-Vara Rare-Earth Carbonatites (Vuoriyarvi Massif, Russia) // *Geosciences*. 2018. 8(8). DOI: 10.3390/geosciences8080281.
13. Simandl G.J., Burt R.O., Trueman D.L, Paradis S. Economic Geology Models 2. Tantalum and Niobium: Deposits, Resources, Exploration Methods and Market – A Primer for Geoscientists // *Geoscience Canada*. 2018. V. 45. I. 2. P. 85–96. DOI: 10.12789/geocanj.2018.45.135.
14. Zaitsev A.N., Sitnikova M.A., Subbotin V.V., Fernández-Suárez J. and Jeffries T.E. Sallanlatvi Complex – a rare example of magnesite and siderite carbonatites, in Phoscorites and carbonatites from mantle to mine // *Mineralogical Society of Great Britain and Ireland*. 2004. P. 201–245.