

МИНЕРАЛОГИЯ, ПЕТРОГРАФИЯ, ЛИТОЛОГИЯ

УДК 553.48+549.322 (571.511)

МИНЕРАЛЫ КОНЦЕНТРАТОРЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
В БАЗИТ-ГИПЕРБАЗИТОВЫХ ИНТРУЗИВАХ НОРИЛЬСКОГО РАЙОНА

Ю.Д. ГРИЦЕНКО^{1, 2}, А.А. СЕРОВА³

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
119991, Россия, Москва, Воробьевы горы, д. 1

²Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН
119242, Россия, Москва, Ленинский пр., 18; e-mail: vgritsenko@rambler.ru

³Институт геологии, петрографии и минералогии рудных месторождений РАН
119017, Россия, Москва, Старомонетный пер., 35; e-mail: almashkina@mail.ru

Изучены и описаны условия нахождения, история формирования и преобразования минералов-концентраторов REE — минералов надгрупп апатита и эпидота. Установлено, что алланит развит преимущественно в ореолах флюидного воздействия на контакте сплошных сульфидных руд, содержащих богатую пневматолитовую минерализацию элементов группы платины (PGM) и золота. Апатит и алланит встречаются среди сульфидов так же в оторочках флюидного воздействия над каплями сульфидов в горизонте вкрапленных руд. Состав апатита-I эволюционировал от ОН-содержащего хлорапатита до хлорапатита, содержащего до 2,3 мас. % лантанидов; апатита-II — от ОН-Cl-содержащего фторапатита до фторапатита. Лантаниды, высвобожденные при замещении хлорапатита-I фторапатитом-II, вероятно, входят в состав образующегося пневматолитового алланита-(Ce). В участках руд, подвергшихся низкоградному метаморфизму, пневматолитовый апатит частично или полностью замещён гидроксилapatитом-III, алланит — водосодержащим алланитом с 30—35 моль. % минералов эпидота и клиноцоизита. Установлено, что спектры распределения REE в апатите более точно отражают их соотношения в породах интрузива, спектры распределения REE для алланита характеризуются более крутым наклоном от более легких лантанидов к более тяжелым. Соотношение La, Ce и Nd в хлорапатите соответствует распределению этих элементов как во вмещающем пикритовом горизонте, так и в породах интрузивов в целом. Алланит в большей степени обогащен церием и лантаном, в целом обеднён неодимом.

Ключевые слова: пневматолитовые хлорапатит; фторапатит; алланит-(Ce); эволюция флюидов; послерудный низкоградный метаморфизм; редкоземельные элементы, спектры распределения.

MINERALS-CONCENTRATORS OF RARE-EARTH ELEMENTS
IN BASITES-ULTRABASITES INTRUSIVES OF NORILSK DISTRICT

YU.D. GRITSENKO¹, A.A. SEROVA²

¹Lomonosov Moscow State University
119991, Russia, Moscow, GSP-1, Leninskie Gory, 1; e-mail: ygritsenko@rambler.ru

²Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry RAS (IGEM RAS)
119017, Russia, Moscow, Staromonetnyy lane, 35; e-mail: almashkina@mail.ru

The conditions of being, the history of formation and transformation of minerals-concentrators of rare-earth elements (REE) — apatite minerals group and epidote minerals group, have been studied and described. Allanite has been determined to be mostly developed in the halos of the fluid action a solid contact of sulfide ores containing rich pneu-

matolytic mineralization of the platinum-group elements (PGM) and gold. Apatite and allanite are found among sulfides and in rims of the fluid action over the drops of sulphides in the horizon of the disseminated ores. The composition of Apatite-I has evolved from a OH-containing chlorapatite to chlorapatite containing up to 2.3 wt. % of lanthanides; Apatite-II — from OH-Cl-bearing fluorapatite to fluorapatite. The lanthanides released during replacement of chlorapatite-I by fluorapatite-II, probably entering the composition of the produced pneumatolytic allanite-(Ce). In the areas of mineral ores with imposed metamorphism, the pneumatolytic apatite partially or totally is substituted by hydroxyapatite-III, allanite — by water-containing allanite with the content of the epidote and clinozoisite minerals — 30–35 mol. %. The spectra of REE distribution in apatite have been determined to reflect more accurately their ratios in rocks, the spectra of REE distribution for allanite are characterized by a steeper slope from lighter to heavier lanthanides. The ratio of La, Ce and Nd in chlorapatite corresponds to the distribution of these elements as in the host picrite horizon, as well in the rocks of the intrusives as a whole. Allanite, in return, is more enriched in cerium and lanthanum and depleted in neodymium.

Key words: pneumatolytic chlorapatite; fluorapatite; allanite-(Ce); evolution of the fluid; post-ore low-grade mineral metamorphism; lanthanides; spectra of distribution.

Распределение редкоземельных элементов (REE) играет важную роль при геохимическом моделировании, уточнении вопросов генезиса и условий формирования геологических объектов. Редкоземельные элементы в природных образованиях находятся преимущественно в рассеянном состоянии, изоморфно замещая другие элементы в кристаллических решетках минералов. Исследования пород рудоносных интрузивов Норильского поля в отношении валового содержания REE в различных горизонтах проведены многими исследователями [4, 5, 15].

Нами описаны условия нахождения, история формирования и преобразования минералов-концентраторов REE — минералов надгрупп апатита и эпидота в пикритовом горизонте вкрапленных руд и непосредственно над сплошными сульфидными рудами интрузивов Талнахского рудного узла.

Несмотря на то, что среднее содержание лантанидов и иттрия в изученном пикритовом горизонте рудоносных интрузивов минимально по разрезу и составляет 20–45 г/т [15], в нём отмечено широкое распространение апатита и в меньшей степени — алланита. Апатит часто рассматривается как минерал, концентрирующий преимущественно легкие и средние лантаниды по сравнению с тяжёлыми, однако определяющим фактором распределения REE в апатите является химизм среды кристаллизации [2]. Таким образом, тип распределения REE в апатите отражает их распределение во вмещающих материнских породах. Общий вид спектров распределения лантанидов в алланитах близок к таковым вмещающих горных пород [16]. При этом спектры алланита характеризуются более крутым наклоном от более легких лантанидов к более тяжелым, чем спектры вмещающих горных пород. В большинстве случаев, если в горных породах установлена отрицательная европиевая аномалия, такая же аномалия присуща и алланиту в этих породах.

Фактический материал и методы исследований

Проведено детальное изучение образцов горизонта пикритовых габбро-долеритов, расположенного в нижней части рудоносных интрузивов и со-

держашего вкрапленные выделения сульфидов. Отбор образцов для изучения проводился на рудниках Октябрьский, Таймырский, Скалистый, Маяк (рис. 1).

Химический состав норильских апатита и алланита определён в лаборатории микрозондового анализа ИМГРЭ с помощью электронно-зондового микроанализатора Camebax-microbeam с волновой дисперсией (аналитик И.М. Куликова). Впервые полноценную методику рентгеноспектрального определения всех 14 лантанидов с учётом наложения линий, влияния селективного поглощения и возбуждения другими элементами разработал

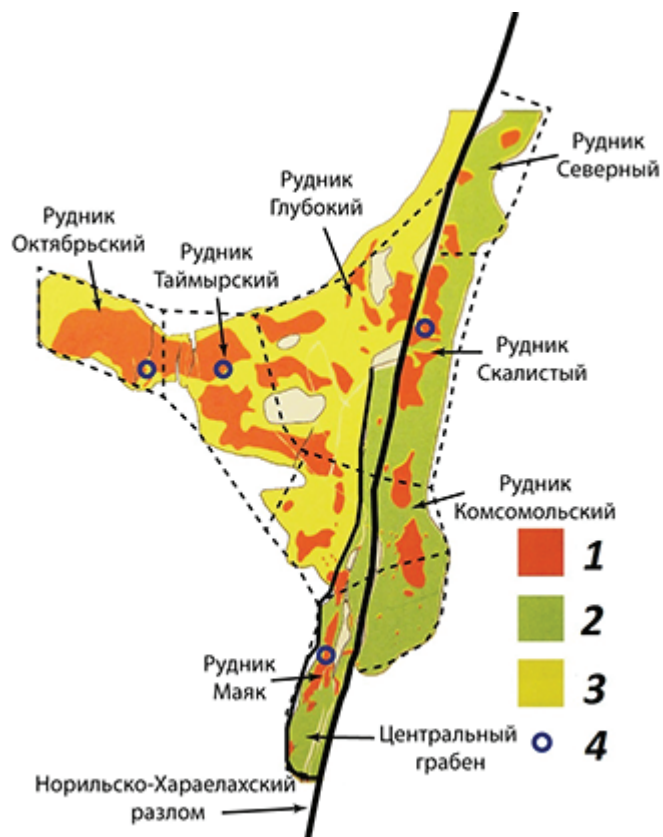


Рис. 1. Места отбора проб, содержащих редкоземельную минерализацию: 1 — контуры залежей сплошных магматических сульфидных руд; 2 — Талнахский интрузив; 3 — Таймырский интрузив; 4 — места отбора проб с апатитом и алланитом (Карта составлена по данным геологической службы Норильского ГМК им. А.П. Завенягина)

Р.Л. Баринский (ИМГРЭ) в 1958 г. И.М. Куликова усовершенствовала методику Р.Л. Баринского применительно к современным приборам [6]. Экспериментальные условия работы: метод дисперсии рентгеновских лучей по длине волны, ускоряющее напряжение 20 кВ (при определении фтора — 10 кВ), ток пучка электронов 30 нА, режим стабилизации тока, экспозиция составляла 10–60 с для каждой линии; определяются 14 лантанидов и Y, Th, U, Ca, P, Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Sr, Na, Ba, Ti; эталоны — синтетические фосфаты индивидуальных лантанидов и иттрия, диоксиды тория, урана и титана, барит, целестин, для F и Cl — синтетический MgF_2 и природный хлорапатит; определения La, Ce, Nd, Dy, Er, Yb, Tb, Tm, Lu проведены по линиям L_{1-5} , Sm, Gd, Pr, Eu, Ho по линиям L_{1-5} , F и Cl по линиям K . Измерения аналитических линий осуществлены в два этапа: в первый измерялись относительные интенсивности чётных лантанидов и Si, Y, Th, P, Ca, Sr; во второй — в тех же точках определялись относительные интенсивности других химических элементов. Пределы обнаружения лантанидов по критерию 2 (мас. %): La, Ce — 0,05; Pr, Nd, Eu, Tb, Dy, Tm, Yb, Lu — 0,10; Er — 0,11; Sm, Ho — 0,13, Gd — 0,18. Полный расчёт концентраций проведён с помощью программ CalcZaf и SetZaf (классическая ZAF-коррекция) [6]. Межлабораторный контроль подтвердил надёжность данных методик определения лантанидов. Микронзондовые анализы выполнены прицельно, с использованием полученных Н.Н. Коротаевой и Ю.Д. Гриценко электронных фотографий высокого качества и карт распределения химических элементов (микроскоп JSM-6480LV SEM, лаборатория микронзондового анализа кафедры петрологии МГУ). Химический состав сопутствующих сульфидов и силикатов изучен в лаборатории Минералогического музея РАН с помощью электронно-зондового микроанализатора Camebax-microbeam с энергодисперсионным Si(Li)-детектором и системой анализа INCA Energy Oxford, аналитик Ю.Д. Гриценко. Недостаток суммы в анализах алланита интерпретировался нами как наличие воды в минералах, расчёт которой проводился по стехиометрии.

Месторождения Норильского рудного поля

Норильский рудный район (НРП) локализован на крайнем северо-западе Восточно-Сибирской платформы, в зоне развития крупных разломов. Среди них наиболее важен рудоконтролирующий Норильско-Хараелахский разлом.

Месторождения НРП расположены в вулканогенно-осадочном чехле платформы, сложенном терригенно-осадочными породами кембрия—нижней перми (8 км), перекрытыми платобазальта-

ми трапповой формации P_2-T_1 (мощностью до 4 км) [2].

Трапповая формация включает серию лентообразных интрузивов и даек долеритов и габброидов, размещённых в породах девона, реже они прорывают нижние свиты базальтовой толщи. Месторождения сульфидных Pt-Pd-Co-Ni-Cu руд сопряжены с контрастно дифференцированными Норильскими, Талнахским и Таймырским (Хараелахским) интрузивами оливиновых габбро-долеритов — троктолитов — анортозитов — габбро-диоритов (рис. 1) [1, 2]. Возраст трапповой формации и месторождений Норильского рудного поля 251 ± 1–3 млн. лет [21].

Сульфиды образуют вкрапленность в рудоносных интрузивах, а также залежи, жилы и импрегнации в нижних частях интрузивов и в подстилающих роговиках. Первичные руды сложены продуктами твердофазового распада моносльфидного (Mss) и промежуточного (Iss) твёрдых растворов кристаллизовавшихся из сульфидных Ni-Cu-Fe расплавов. Это моноклинный и промежуточные пирротины, троилит, кубанит, халькопирит, пентландит, талнахит, моихукит, поторанит и магнетит [1, 2, 8].

Одним из важных типов руд являются вкрапленные руды с сульфидными каплями в придонных частях интрузива в пределах пикритового горизонта. Форма сульфидных капель от изометричной, округлой до овальной, сложной. Размер их колеблется от нескольких до 65 мм, обычно 15–25 мм в поперечнике. Количество капель сульфидов варьирует от ничтожного до 15–20 % объёма пород пикритового горизонта [9].

Основная масса благородных металлов в норильских рудах представлена собственными минералами, меньшая часть в виде изоморфной примеси рассеяна в сульфидах. Выделения минералов элементов платиновой группы (PGM) — метакристаллы, образовавшиеся в поздне- и в постмагматических процессах при участии флюидов [9]. Они формировались путём замещения сульфидных руд и прилегающих пород на пневматолитовом послемагматическом этапе.

Пневматолитовые апатит и алланит норильских сульфидных руд

Вокруг дифференцированных рудоносных интрузивов проявлены мощные метасоматические ореолы, нередко превышающие по мощности сами интрузивы [2, 12]. Это свидетельствует о высокой флюидонасыщенности магмы сульфидоносных интрузивов. Наряду с этим отмечается повсеместное развитие ореолов флюидного воздействия около каждого тела магматических сульфидов. Мощность ореолов прямо коррелирует с размером сопряжённых сульфидных тел: от нескольких до

десятков микрон вокруг сульфидных миниотливок в платобазальтах экзоконтакта до 12–15 мм около сульфидных капель в пикритовом горизонте и до 15 м и более над крупными залежами сплошных сульфидных руд [9].

Комплекс минералов, слагающих ореолы флюидного воздействия над сульфидными каплями, представлен агрегатами титанистого магнезиального аннита (до флогопита) с заметным содержанием хлора (до 3 мас. % Cl), OH-содержащего хлорапатита до хлорапатита, OH-Cl-содержащего фторапатита до F-апатита, хлорсодержащими амфиболами — гастингситом, низко титанистым керсутитом и эденитом, ангидритом, титаномagnetитом, ильменитом с ламеллями бадделеита (до 1% Hf). В меньшей степени развиты алланит-(Ce), хлорсодержащие щелочные сульфиды — джерфшерит и бартонит. На высокие температуры образования пневматолитовых ореолов указывает заметное количество Ti в биотите [25].

В ореолах флюидного воздействия наблюдаются повышенные концентрации PGE и золота [1, 2, 9, 27]. Наличие вокруг сульфидных тел пневматолитовых кайм и их минеральный состав свидетельствуют о насыщении водой и галогенами более легкоплавкого сульфидного расплава в процессе кристаллизации магм сульфидоносных интрузивов норильского типа.

Пневматолитовый апатит. Изучение пикритового горизонта вкрапленных руд выявило широкое присутствие кристалликов апатита, расположенных как в интерстиционных сульфидах, так и среди сульфидов капель (рис. 2), а также в каймах над ними. Длина коротко- и длинно-призматических кристаллов апатита составляет от 20 мкм до 4 мм. На основе наблюдений в неметаморфизованных сульфидных рудах выделены две генерации апатита.

Апатит первой генерации встречается как в сульфидной массе (рис. 2, а, б), так и в ореолах флюидного воздействия над сульфидными капля-

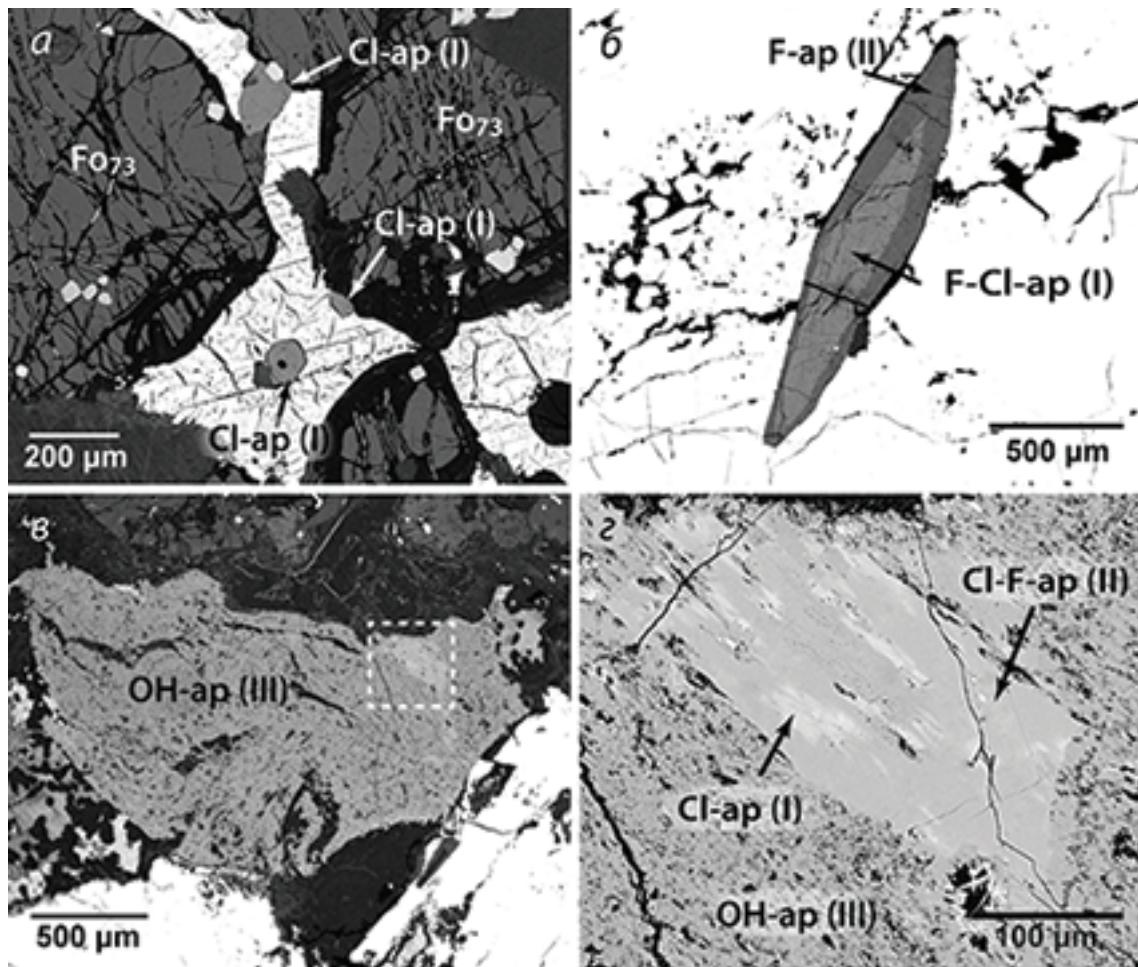


Рис. 2. Кристаллы апатита (ар): а — хлорапатит (I), обогащенный REE, в ксеноморфных выделениях сульфидов; б — крупный кристалл F-содержащего хлорапатита (I) с оторочкой фторапатита (II) в расслоенной сульфидной капле; в — кристалл гидроксилapatита (III) в кайме флюидного воздействия над сульфидной каплей; г — деталь: гидроксилapatит (III), содержащий реликты Cl-содержащего фторапатита (II) — продукта замещения хлорапатита ранней пневматолитовой стадии. Пикритовые габбро-долериты Талнахского рудоносного интрузива; фото в отраженных электронах.

Таблица 1

Химический состав апатита (мас. %) рудоносных интрузивов Норильского рудного поля

Компонент	Апатит-I					Апатит-II				Апатит-III		
	1, центр	2, край	3, центр	4, край	5	6	7	8	9	10	11	12
CaO	54,07	51,34	53,42	50,95	51,61	54,02	54,09	54,17	53,67	52,89	54,74	55,53
NaO	0,25	0,39	0,31	0,35	0,29	нпо	0,14	0,10	0,12	0,14	0,12	нпо
MgO	0,10	нпо	0,15	нпо	0,13	0,52	нпо	нпо	0,48	0,32	нпо	0,27
FeO	0,20	0,20	0,11	0,18	0,32	0,34	0,25	0,27	0,28	0,41	0,25	0,25
Y ₂ O ₃	нпо	0,52	нпо	0,50	нпо	нпо	0,16	0,17	нпо	нпо	0,18	нпо
La ₂ O ₃	нпо	0,60	0,39	0,39	нпо	нпо	следы	0,05	нпо	нпо	0,06	нпо
Ce ₂ O ₃	нпо	1,13	0,50	1,15	0,45	нпо	0,18	0,09	нпо	нпо	0,17	0,23
Nd ₂ O ₃	нпо	0,57	нпо	0,69	0,23	нпо	0,20	следы	нпо	нпо	0,12	нпо
P ₂ O ₅	41,27	39,97	41,07	39,07	39,84	41,50	40,81	41,24	41,10	40,37	41,74	40,04
SiO ₂	0,46	0,74	0,50	0,71	0,59	0,58	0,20	0,20	0,51	0,61	0,24	1,90
SO ₃	нпо	нпо	нпо	НПО	0,15	нпо	нпо	нпо	0,18	0,22	нпо	0,10
F	нпо	0,46	нпо	0,19	нпо	1,70	1,81	2,14	3,04	нпо	нпо	нпо
Cl	4,37	5,03	5,22	5,31	5,44	1,83	2,73	2,21	0,47	2,83	2,30	0,34
H ₂ O	0,75	0,18	0,49	0,33	0,25	0,49	0,36	0,23	0,16	0,97	1,24	2,00
Сумма	101,48	101,14	102,16	99,82	99,29	100,98	100,94	100,88	100,03	98,75	101,15	100,65
O F,Cl	0,99	1,33	1,18	1,28	1,23	1,13	1,38	1,40	1,39	0,64	0,52	0,08
Сумма	100,49	99,81	100,98	98,54	98,07	99,85	99,56	99,48	98,64	98,11	100,63	100,58
Формульные единицы												
Ca	4,92	4,80	4,88	4,84	4,87	4,89	4,96	4,95	4,89	4,90	4,94	4,96
Na	0,04	0,06	0,05	0,06	0,05		0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	
Mg	0,01		0,02		0,02	0,07			0,06	0,04		0,03
Fe	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Y		0,02		0,02			0,01	0,01			0,01	
La		0,02	0,01	0,01								
Ce		0,04	0,02	0,04	0,01		0,01				0,01	0,01
Nd		0,02		0,02	0,01		0,01					
P	2,97	2,95	2,97	2,93	2,97	2,97	2,96	2,98	2,96	2,95	2,98	2,83
Si	0,04	0,06	0,04	0,06	0,05	0,05	0,02	0,02	0,04	0,01	0,02	0,16
S					0,01				0,01	0,01		0,01
Cl	0,60	0,76	0,73	0,76	0,85	0,26	0,36	0,31	0,07	0,57	0,32	0,00
F	0,00	0,13	0,00	0,05	0,00	0,46	0,45	0,56	0,83	0,00	0,00	0,04
ОН	0,40	0,11	0,27	0,19	0,15	0,28	0,19	0,13	0,10	0,43	0,68	0,96

Примечание. Расчёт производился на 8 катионов. Количество воды рассчитано по стехиометрии, нпо — ниже пределов обнаружения.

ми (рис. 2, з). Кристаллы апатита по составу слабо зональные (табл. 1, ан. 1 — центр кристалла, ан. 2 — край кристалла) или почти незональные (табл. 1, ан. 3 — центр кристалла, ан. 4 — край кристалла). Внешние зоны кристаллов апатита-I несколько обогащены хлором и лантанидами. Содержания REE от кристалла к кристаллу заметно колеблются, максимальное их количество составляет 2,3 мас. % (табл. 1, ан. 2, 4.). При этом апатит-I концентрирует преимущественно легкие REE, концентрация тяжелых REE незначительная. Апатит-I содержит заметное количество кремния и максимальные — натрия. Прямая корреляция содержаний Si+Na и REE+Y согласуется с замещением по схеме $Si^{4+} + (Y+REE)^{3+} = P^{5+} + Ca^{2+}$ и $Na^{+} + (Y+REE)^{3+} = 2Ca^{2+}$ [22]. В целом состав апатита-I варьирует от ОН-содержащего хлорапатита до хлорапатита.

Апатит второй генерации среди сульфидов в ряде случаев нарастает на апатит-I (рис. 2, б) или замещает апатит-I в ореолах флюидного воздействия над сульфидными каплями (рис. 2, в). Чаше всего апатит-II встречается в виде обособленных коротко- и длиннопризматические кристаллов и их скоплений в сульфидной массе, в том числе в каплях сульфидов, где его заметно больше, чем апатита-I. Апатит-II слагает незональные, слабо зональные кристаллы, края последних обогащены фтором и обеднены хлором. Особенность апатита-II — широкие вариации соотношений фтора и хлора в разных кристаллах в пределах одного шлифа. Апатит II практически незональный, но с весьма вариативным составом. Содержание лантанидов в изученном апатите-II существенно меньше, чем в апатите-I и достигает 0,9 мас.%. Состав апатита-II варьирует от ОН-Cl-содержащего фторапа-

тита до фторапатита (табл. 1, ан. 6-9), с трендом накопления фтора. Минерал содержит заметное количество кремния.

Анализ полученных данных не противоречит возможным выводам о дискретной эволюции состава флюидов, выделившихся при кристаллизации сульфидных расплавов: на первой стадии состав менялся от водно-хлоридного до практически безводного хлоридного, на второй стадии — от водно-хлоридно-фторидного до существенно фторидного.

За счёт лантанидов, высвобождённых при замещении апатита-I (2,3 мас.% REE) апатитом-II (0,9 мас.% REE), вероятно, был сформирован пневматолитовый алланит-(Ce).

Пневматолитовый алланит в Норильском рудном поле впервые обнаружил Е.В. Середа (устное сообщение), а впоследствии нами был установлен алланит в ореолах флюидного воздействия над сульфидными каплями во вкрапленных рудах Талнахского месторождения, рудник Маяк [7], а также в ореолах флюидного воздействия на контакте сплошных сульфидных руд и габбро-долеритов Таймырского месторождения, рудник Октябрьский [3].

Алланит развит в ореолах флюидного воздействия на контакте сульфидных руд, содержащих богатую пневматолитовую палладиевую и платиновую минерализацию — метакристаллы рустенбургита состава $(\text{Pd}_{1,88-1,98}\text{Pt}_{1,78-1,87}\text{Ni}_{0,11-0,12}\text{Cu}_{0,11-0,15}\text{Au}_{0-0,07})_{3,04-3,08}\text{Sn}_{0,92-0,96}$, паоловита, электрума, паркерита, и метаморфизованных габбро-долеритов с хлоритом, корренситом, гидрогранатом, кварцем (рис. 3).

Пневматолитовый алланит-I в норильских базит-гипербазитовых массивах образует сложно- и осцилляционно-зональные, секториально-зональные кристаллы размером до 0,4 мм. Все изученные нами генерации алланита относятся к гидратированным разновидностям, содержат 3—18 мас.% H_2O . Центр кристалла имеет секториально-зональное строение (рис. 3). Алланит-I в центральной части (светлые выделения на фотографиях в отражённых электронах) содержит меньше H_2O , сумма анализов близка к 95 %, избыток кремнезема в нём невелик: $\text{Si} = 3,08-3,09$ атомов в формуле (а.ф.) (табл. 2., ан. 1, 3-6). Содержания лантанидов и железа в алланите этих зон наиболее высокие — 21,1—21,9 мас.% REE_2O_3 и 10,3—13,9 мас.% $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$, причем в них большое количество как двух-, так и трехвалентного железа; минеральный состав (моль.%): алланит $(\text{CaREEAl}_2\text{Fe}^{2+}[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4]\text{O}(\text{OH}))$, согласно [13]) 77—80; эпидот $(\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Fe}^{3+}[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4]\text{O}(\text{OH}))$ 20—23. Алланит, слагающий более тёмные зоны, обогащён водой, суммы анализов близки к 92 % (табл. 2, ан. 2). Такой алланит содержит существенный избыток кремнезема: (3,22—3,33 атомов в формуле), 18,1—18,8 мас.% REE_2O_3 , при относительно более высокой доле неодима; ми-

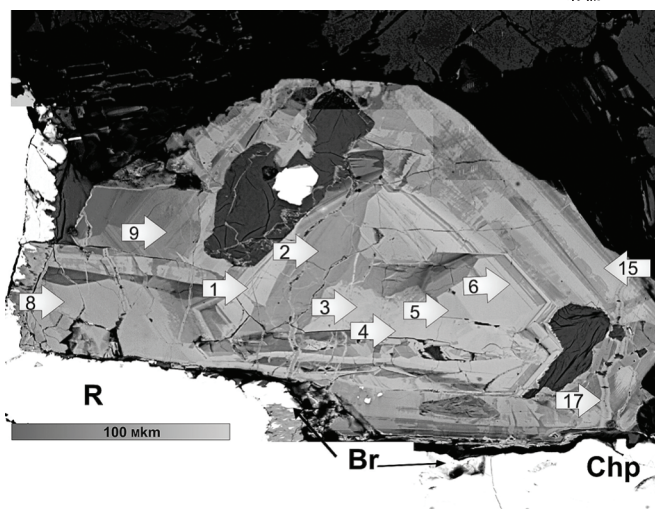


Рис. 3. Кристалл алланита-I (анализы 1—16) с тонкими прожилками алланита-II (анализ 17) и эпигенетическими включениями хлорита (тёмно-серые) на контакте пентландит-халькопиритовых (Chp) руд, содержащих с пневматолитовый рустенбургит (R), метаморфогенный борнит (Br), и метаморфизованных габбро-долеритов (чёрное). Стрелки с цифрами — места и номера микрозондовых анализов. Рудник Октябрьский, Таймырский интрузив; фото в отраженных электронах

неральный состав (моль.%): алланит 67—74; эпидот 14—19; клиноцоизит $(\text{Ca}_2\text{Al}_3[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4]\text{O}(\text{OH}))$ 3—15.

Тонкозональная внешняя зона кристалла алланита-I включает эпигенетические метасомы хлорита (рис. 3). Алланит более светлых зон внешней части кристалла (табл. 2, ан. 8, 15) обогащён лантанидами и содержит меньше воды, чем алланит более тёмных зон. Его минеральный состав (моль. %): алланит — 68—75, эпидот — до 27; клиноцоизит — 8—16; состав алланита-I более тёмных зон: алланит 54—68; эпидот 15—26; клиноцоизит 10—20; обеднён лантанидами и обогащён водой (табл. 2., ан. 9, 14). В целом внешняя зона кристалла сложена более глинозёмистым алланитом, чем центральная. В алланите внешней зоны отмечается повышенное содержание минерала клиноцоизита, алюминий здесь полностью занимает позиции M1 и M2, частично — M3.

Проявления эпигенетического метаморфизма в Норильском регионе

Трапповая формация Восточно-Сибирской платформы и подтрапповые толщи были захвачены процессами эпигенетического метаморфизма погружения в условиях цеолитовой, затем пренит-пумпеллиитовой и вновь цеолитовой фаций [9]. Rb/Sr датировки начала процессов эпигенетического метаморфизма — 232 млн. лет, окончания — 122 млн. лет [10]. Метаморфизованные горные породы и руды не рассланцованы, в них масса трещин гидроразрыва с минеральным веществом, мобилизованным из окружающих пород, поскольку метаморфизм погружения флюидодоминирующий [11].

Таблица 2

Химический состав ортита, мас.%

Компонент	1	2	3	4	5	6	8	9	15	17
CaO	11,36	11,20	11,27	11,11	11,05	11,33	11,90	12,78	12,39	12,70
SrO	0,07	0,07	0,02	0,01	0,04	0,03	0,30	0,22	0,07	0,19
La ₂ O ₃	6,41	5,40	7,35	7,38	5,44	5,14	4,98	6,77	8,35	6,28
Ce ₂ O ₃	12,60	10,09	11,35	12,16	12,78	12,54	9,80	8,99	10,10	8,82
Pr ₂ O ₃	0,50	0,79	0,60	0,75	0,52	0,74	0,45	0,39	0,52	0,43
Nd ₂ O ₃	1,96	2,71	1,50	1,44	2,32	2,34	3,40	1,19	1,06	1,43
Sm ₂ O ₃	нпо	0,33	0,29	0,09	0,32	0,32	0,40	0,09	0,32	следы
Gd ₂ O ₃	следы	нпо	нпо	нпо	0,25	следы	0,24	нпо	нпо	нпо
Tb ₂ O ₃	нпо	следы	нпо	0,09	0,11	следы	0,49	нпо	следы	нпо
Lu ₂ O ₃	нпо	следы	следы	нпо	нпо	нпо	следы	следы	нпо	нпо
Y ₂ O ₃	0,10	0,60	0,09	0,07	0,27	0,37	0,78	0,02	нпо	0,32
ThO ₂	0,02	нпо	нпо	0,02	0,07	нпо	нпо	нпо	0,05	нпо
Na ₂ O	нпо	0,07	нпо	0,02	0,02	0,02	0,04	0,10	0,04	0,10
Al ₂ O ₃	15,44	16,99	15,20	14,80	16,51	16,82	19,37	19,82	17,89	17,52
Fe ₂ O ₃	1,33	-	3,27	3,24	1,22	0,55	-	2,44	0,98	-
FeO	11,60	10,26	10,41	10,68	10,52	11,33	8,86	8,52	9,78	8,38
MnO	нпо	0,16	0,10	0,02	0,08	0,09	0,17	0,26	0,12	0,26
MgO	0,10	0,08	0,09	0,10	0,10	0,10	следы	0,15	0,11	0,13
TiO ₂	1,23	0,11	0,77	0,80	0,40	0,62	0,06	0,18	0,09	0,18
SiO ₂	31,47	31,88	31,42	31,03	31,30	31,64	32,66	32,71	32,23	31,72
P ₂ O ₅	0,02	нпо	0,11	0,08	нпо	0,02	0,10	следы	0,05	0,06
сумма	94,21	90,74	93,84	93,89	93,32	94,00	94,00	94,63	94,15	88,52
Формульные единицы										
Ca	1,19	1,19	1,19	1,18	1,17	1,18	1,22	1,27	1,27	1,36
Sr							0,02	0,01		0,01
La	0,24	0,21	0,28	0,28	0,21	0,21	0,18	0,23	0,29	0,23
Ce	0,44	0,36	0,39	0,43	0,45	0,44	0,34	0,32	0,36	0,32
Pr	0,02	0,03	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02
Nd	0,07	0,09	0,06	0,05	0,08	0,08	0,12	0,04	0,04	0,05
Sm	-	0,01	0,01	-	0,01	0,01	0,01	-	0,01	-
Gd					0,01		0,02			
REE	0,77	0,70	0,76	0,79	0,78	0,75	0,69	0,60	0,72	0,62
Y	0,01	0,03			0,01	0,02	0,04			0,02
Na		0,01					0,01	0,02	0,01	0,02
Al	1,78	1,99	1,76	1,73	1,92	1,93	2,18	2,17	2,02	2,06
Fe ³⁺	0,10		0,24	0,24	0,09	0,04		0,17	0,07	
Fe ²⁺	0,97	0,85	0,85	0,88	0,86	0,92	0,71	0,66	0,78	0,70
Mn		0,01	0,01		0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02
Mg	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02		0,02	0,02	0,02
Ti	0,09	0,01	0,06	0,06	0,03	0,05		0,01	0,01	0,01
Si	3,09	3,17	3,09	3,08	3,09	3,08	3,11	3,04	3,09	3,16
P			0,01	0,01			0,01			0,01

Примечание. нпо — содержание элемента ниже предела обнаружения, Eu, Dy, Ho, Er, Tm, Yb не обнаружены, количества Fe²⁺ и Fe³⁺ рассчитаны по стехиометрии из суммарного содержания Fe₂O₃.

В метавулканитах 1-й стадии, сформированных в условиях цеолитовой фации (ЦФ), заполнены все поры, развиты селадонит, альбит, эпидот, корренсит, кальцит, хлорит, титанит, цеолиты, кварц, иддингсит, лизардит, миндалины агатов. К метабазальтам приурочены проявления медно-цеолитовой формации, исландского шпата и датолита. В метабазитах 2-й стадии, образованных в условиях пренит-пумпеллиитовой фации (ППФ), широко развиты пренит, альбит, хлорит, эпидот, пумпеллиит, кварц, титанит, актинолит, куммингтонит

(псевдоморфозы по иддингситу), серпентин, гидрорганаты, датолит. В метабазитах 3-й стадии, сформированных в условиях ЦФ, развиты селадонит, альбит, эпидот, корренсит, кальцит, хлорит, титанит, джулголит, масса пустот и прожилков цеолитов, окенита, апофиллита, кварца, миндалины агатов. Каждый образец норильских руд содержит метаморфогенно-гидротермальные прожилки магнетита и макинавита. В виде прожилков и гнезд развиты (от ранних к поздним): миллерит + халькопирит + пирит (ЦФ), ангидрит + халькопирит +

пирротин + стильпномелан (ЦФ-ППФ), борнит + магнетит + ангидрит (ППФ), халькозин + хизлеудит (ЦФ), валлериит + Ni-пирит (ЦФ), минералы пятиметальной (U-Ag-Bi-Co-Ni) формации (Fe-Ni-Co арсениды и антимониды, самородные серебро, мышьяк и висмут, сульфиды и селениды Ag, Bi, Pb, Mn и Cd; уранинит (ЦФ), марказит + кварц + кальцит + гизингерит + точилинит (низкотемпературная ЦФ) [10, 26, 27].

При процессах низкоградного метаморфизма халькопирит частично заместил борнит $\text{Cu}_{4,96-5}\text{Fe}_{0,96-1}\text{S}_{4,4,09}$, пентландит полностью или частично замещён голдлевским $\text{Ni}_{8,72}\text{Fe}_{0,31}\text{S}_{7,97}$, ферроавгит габбро-долеритов замещается кварцем, железистым хлоритом и корренситом. Корренсит — упорядоченный, смешанослойный 1:1 вермикулит-хлорит, один из характерных минералов метабазитоидов. Состав талнахского железистого корренсита, мас. %:

SiO_2 24,69–24,49; Al_2O_3 17,23–18,19; Fe_2O_3 5,89–6,83, FeO 26,11–33,17; MnO 0–0,58; MgO 3,15–8,76; CaO 0–0,48; его формула

$\text{Mg}_{0,33}(\text{Fe}^{2+}_{4,42-5,88}\text{Mg}_{0,62-2,22}\text{Al}_{1,32-1,35}\text{Fe}^{3+}_{0,94-1,04}\text{Mn}_{0-0,10}\text{Ca}_{0-0,11})_9[(\text{Si}_{4,98-5,05}\text{Al}_{2,95-3,02}\text{O}_{20})(\text{OH})_{10}4\text{H}_2\text{O}]$.

Метаморфогенно-гидротермальные апатит и алланит

Апатит. В участках развития эпигенетической метаморфогенно-гидротермальной минерализации встречаются полные или частичные метаморфозы апатита-III по апатиту-I и апатиту-II (рис. 2, в). Формы кристаллов апатита-III часто расщеплённые, метельчатые. Апатит-III ассоциирует с прениитом, пумпеллитом, хлоритом, карбонатами и иными низкотемпературными минералами. Состав апатита-III варьирует от гидроксилхлорапатита до гидроксилапатита (табл. 1, ан. 10–12), с трендом истощения фтора и хлора и накопления воды. Апатит-III беден лантанидами и фтором. Собственно гидроксилапатит содержит лишь следы лантанидов.

В [14, 23] отмечена тесная ассоциация гидротермально изменённого гидроксилапатита с ксенотимом и монацитом, которые образуют включения, либо приурочены к границам зёрен апатита. В природных наблюдениях и экспериментально [17–19] установлено, что образование ксенотима и монацита происходит в результате выноса Si и Na из структуры апатита в процессе гидротермального изменения при воздействии растворов на основе $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$, KCl , H_2SO_4 и др. Растворы NaCl и CaCl_2 напротив, препятствуют процессу образования фосфатов Се, Y, поскольку Na^+ и Ca^{2+} , встраиваясь в решетку апатита, сохраняют баланс зарядов [19]. При этом температура и давление не имеют определяющего значения. Таким образом, по наличию или отсутствию ассоциации фосфатов Се, Y и гидротермально изменённого апатита, первично об-

огащенного REE, можно оценить вероятный состав гидротермальных растворов.

В изученном нами метаморфогенно-гидротермальном апатите-III не выявлено включений монацита. На этом основании можно предполагать, что существенную роль в гидротермальном преобразовании апатита-I и апатита-II, следовательно, и пород горизонта в целом, играли растворы с высокой активностью ионов Na^+ и Ca^{2+} . В тоже время первичный хлорапатит расслоенного комплекса Стиллуотер содержит более 2 % REE (значения близки к изученному норильскому апатиту-I), а гидротермально преобразованный апатит характеризуется меньшими содержаниями Cl, Na, Si, REE и находится в ассоциации с монацитом [14].

Алланит. В процессе регионального метаморфизма кристаллы пневматолитового алланита-I были рассечены тонкими (5–7 мкм) единичными прожилками, выполненными алланитом второй генерации. Выделения алланита-II незональные. Алланит-II относительно беден лантанидами и железом (содержание лантанидов 16–17 мас. %), обогащён водой, с наибольшим дефицитом суммы (88,5 мас. %). Минеральный состав (моль. %): алланита — 63; эпидота — 10; клиноцоизита — 23.

Содержания Th, U, Zr, Ba и Ti в изученном метаморфогенном алланите крайне низкие. В составе талнахского алланита наблюдается избыток кремнезема (Si — 3,08–3,33 атомов в формуле); местами отмечается существенное количество воды, судя по суммам анализов — до 10 мас. % H_2O , что, возможно, свидетельствует о позднем изменении минерала.

Характер распределения редкоземельных элементов в апатите и алланите

Соотношение La, Ce и Nd в пневматолитовом хлорапатите повторяет распределение этих элементов как во вмещающем пикритовом горизонте, так и в породах интрузивов в целом. Алланит в большей степени обогащён церием и лантаном, в целом обеднён неодимом (рис. 4).

На хондрит-нормированных графиках спектр распределения лантанидов в апатите демонстрирует обогащение легкими REE, при этом угол наклона соответствует вмещающему ультрабазитовому горизонту (рис. 5).

Соотношение REE в алланите также в значительной степени зависит от химического состава вмещающих пород [16]. При этом их состав практически никогда не бывает идентичен. Спектры распределения REE для алланита характеризуются более крутым наклоном от более легких лантанидов к более тяжелым, чем спектры для вмещающих горных пород (рис. 5). В большинстве случаев, если в горных породах установлена отрицательная европиевая аномалия, такая же аномалия присуща и алланиту данных горных пород. Похожая карти-

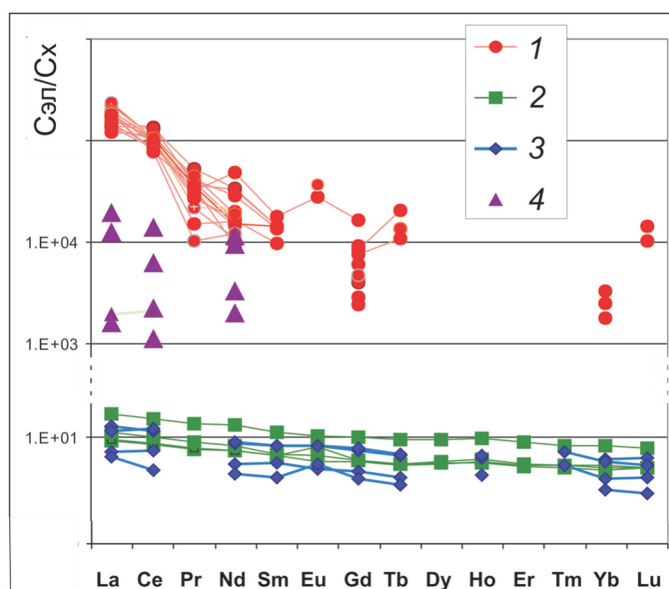


Рис. 4. Соотношение La, Ce, Nd (ат. %) в: 1 – пневматолитовом апатите; 2 – алланите-I; 3 – валовое содержание в пикритовых и контактовых габбро-доллеритах; 4 – плагиоклазовых и такситовых габбро-доллеритах, по данным [15]; 5 – в интрузивных породах Норильской мульды, по данным [5]

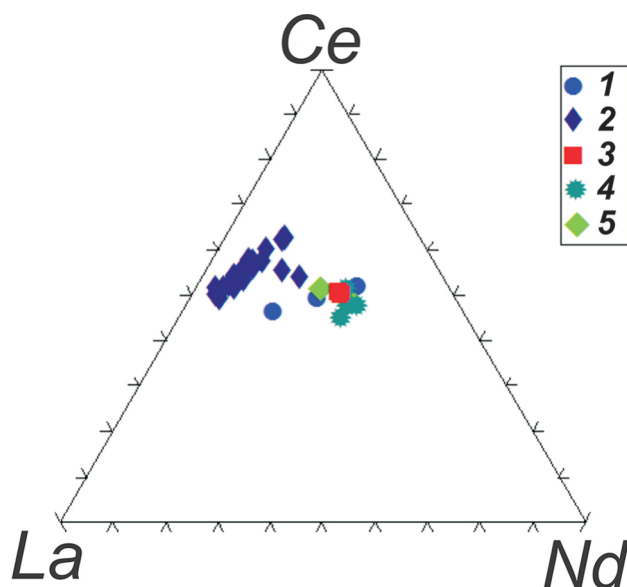


Рис. 5. Спектры распределения редкоземельных элементов, нормированных по хондриту: 1 – алланита; 2 – габбро-долеритов интрузива Норильск-1, по данным [4]; 3 – пикритовых, такситовых и плагиоклазовых габбро-долеритов Талнахского интрузива, по данным [15]; 4 – пневматолитового апатита

на наблюдается и для алланита Норильского рудного поля (рис. 5), по сравнению со спектрами распределения лантанидов в габбро-долеритах рудноносных интрузивов, по данным Н.А. Криволуцкой

и А.В. Рудакова [4], алланит в большей степени обогащён легкими лантанидами.

Выводы

1. В результате детального исследования придонного горизонта вкрапленных и сплошных сульфидных руд, характеризующихся наименьшими содержаниями редких земель по разрезу рудоносных интрузивов, были обнаружены минералы-концентраторы REE – минералы группы апатита и алланит-(Ce). Их приуроченность к оторочкам флюидного воздействия вокруг сульфидных капель, а также к сульфидным рудам с богатой PGE пневматолитовой минерализацией, позволяет сделать вывод об их пневматолитовом генезисе.

2. Особенности галогенного состава пневматолитового апатита свидетельствуют в пользу предположения об изменчивости состава флюидов, выделившихся при кристаллизации сульфидных расплавов: на первой стадии состав менялся от водно-хлоридного до практически безводного хлоридного, на второй – от водно-хлоридно-фторидного до существенно фторидного. На второй стадии произошло образование фторапатита-II, который нередко обрастал и замещал богатый REE хлорапатит-I. За счёт высвобожденных при замещении лантанидов, вероятно, был сформирован пневматолитовый алланит-(Ce).

3. Алланит-I слагает сложно- и осцилляционно-зональные, секториально-зональные кристаллы. В составе алланита-I $Ce > La > Nd \gg Pr$, содержание минерала алланита от центра кристаллов к периферии постепенно снижается от 80 до 54 %, минерала эпидота – от 20 до 13 %, минерала клиноцоизита повышается от следов до 33 %.

4. Распределения REE в апатите более точно отражает их соотношения в породах интрузива. Спектры распределения REE для алланита, напротив, характеризуются более крутым наклоном от более легких лантанидов к более тяжёлым, чем спектры для вмещающих горных пород.

5. В участках проявления эпигенетического метаморфизма в условиях пренит-пумпеллитовой и цеолитовой фаций среди метаморфизованных сульфидных руд пневматолитовые апатит и алланит частично или полностью замещены гидроксилапатитом-III и алланитом-II, бедными лантанидами. Отсутствие ассоциации гидроксилапатита и монацита предполагает участие в преобразовании пород гидротермальных растворов на основе NaCl и $CaCl_2$.

ЛИТЕРАТУРА

- Генкин А.Д., Дистлер В.В., Филимонова А.А., Евстигнеева Т.Л., Коваленкер В.А., Лапутина И.П., Смирнов А.В., Гроховская Т.Л. Сульфидные медно-никелевые руды норильских месторождений. М.: Наука, 1981. 234 с.
- Годлевский М.Н. Траппы и рудоносные интрузии Норильского района. М.: Госгеолтехиздат. 1959. 89 с.
- Гриценко Ю.Д., Спиридонов Э.М., Куликова И.М., Набелкин О.А. Ортит-(Ce) в норильских сульфидных рудах // Новые данные о минералах. 2015. № 50. С. 21–32.

4. Криволуцкая Н.А., Рудаков А.В. Строение и геохимические особенности пород трапповой формации Норильской мульды (СЗ Сибирской платформы) // Геохимия. 2009. № 7. С. 675–698.
5. Криволуцкая Н.А. Эволюция траппового магматизма и Pt-Cu-Ni рудообразование в Норильском районе. М.: КМК, 2014. 305 с.
6. Куликова И.М., Набелкин О.А. Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) минералов, содержащих редкоземельные элементы // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. № 4. Т. 80. С. 20–27.
7. Машкина А.А., Жуков Н.Н. Первая находка алланиита-(Се) в ореолах флюидного воздействия над сульфидными каплями во вкрапленных норильских рудах // Проблемы и перспективы современной минералогии (Юшковские чтения-2014): материалы минерал. семинара с междунар. участием. Сыктывкар. 2014. С. 58–59.
8. Рябов В.В., Золотухин В.В. Минералы дифференцированных траппов. Новосибирск: Наука, 1977. 392 с.
9. Спиридонов Э.М. Рудно-магматические системы Норильского рудного поля // Геология и геофизика. 2010. Т. 51. С. 1356–1378.
10. Спиридонов Э.М., Гриценко Ю.Д. Низкоградный метаморфизм и Co-Ni-Sb-As минерализация в Норильском рудном поле. М.: Научный мир, 2009. 218 с.
11. Спиридонов Э.М., Ладыгин В.М., Симонов О.Н., Анастасенко Г.Ф., Кулагов Э.А., Люлько В.А., Середина Е.В., Степанов В.К. Метавулканы пренит-пумпеллиитовой и цеолитовой фаций трапповой формации Норильского района Сибирской платформы. М.: Изд-во МГУ, 2000. 212 с.
12. Туровцев Д.М. Контактный метаморфизм Норильских интрузий. М.: Научный мир, 2002. 319 с.
13. Armbruster T., Bonazzi P., Akasaka M., Bermanec V., Chopin C., Gieré R., Heuss-Assbichler S., Liebscher A., Menchetti S., Pan Y., Pasero M. Recommended nomenclature of epidote-group minerals // European Journal of Mineralogy. 2006. N. 18. P. 551–567.
14. Boudreau A.E., McCallum I.S. Low temperature alteration of REE-rich chlorapatite from the Stillwater Complex, Montana // American Mineralogist. 1990. V. 75. P. 687–693.
15. Czamanske G.K., Zen'ko T.E., Fedorenko V.A., Calk L.C., Burlahn J.R., Bullock J.J., Fries T.L., King B.S., Siems D.F. Petrographic and geochemical characterisation of ore-bearing intrusions of the Noril'sk type Siberia: with discussion of their origin // Resource Geology Special. 1995. Issue 18. P. 1–48.
16. Gieré R., Sørensen S.S. Allanite and other REE-rich epidote-group minerals // Epidotes. Rev. Mineral. Geochem. 2004. V. 56. P. 431–493.
17. Harlov D.E., Förster H.J., Nijland T.G. Fluid-induced nucleation of REE-phosphate minerals in apatite: nature and experiment. Part I. Chlorapatite // Am Mineral. 2002. V. 87. P. 245–261.
18. Harlov D.E., Förster H.J. Fluid-induced nucleation of REE phosphate minerals in apatite: nature and experiment. Part II. Fluorapatite // Am Mineral. 2003. V. 88 P. 1209–1229.
19. Harlov D.E., Wirth R., Förster H.J. An experimental study of dissolution reprecipitation in fluorapatite: fluid infiltration and the formation of monazite // Contrib. Miner. Petrol. 2005. V. 150. P. 268–286.
20. Mashkina A.A., Spiridonov E.M. Three types of apatite from the Noril'sk sulfide ores // 12th International Platinum Symposium. Yekaterinburg. 2014. P. 111–112.
21. Naldrett A.J. Magmatic sulfide deposits. Geology, geochemistry and exploration. Berlin — Heidelberg — New York. Springer: 2004. 727 p.
22. Pan Y., Fleet M.E. Composition of the apatite-group minerals: substitution mechanisms and controlling factors // Kohn MJ, Rakovan J, Hughes JM (eds) Phosphates: geochemical, geobiological, and materials importance, Reviews in Mineralogy, Mineralogical Society of America. Washington. DC. 2002. V. 48. P. 13–49.
23. Pan Y., Fleet M.E., Macrae N.D. Oriented monazite inclusions in apatite porphyroblasts from the Hemlo gold deposit, Ontario, Canada // Min. Mag. 1993. V. 57. P. 697–707.
24. Papike J.J., Jensen M., Shearer C.K., Simon S.B., Walke R.J., Laul J.C. Apatite as a recorder of pegmatite petrogenesis // Geological Society of America Abstracts with Programs. 1984. V. 16. 617 p.
25. Shau Y.H., Yang H.Y., Peacor D.R. On oriented titanite and rutile inclusions in sagenitic biotite. Amer. Mineral. 1991. V. 76. P. 1205–17.
26. Spiridonov E.M. Pneumatolytic Ag-Au-Pt-Pd mineralization and regenerative metamorphogenic-hydrothermal Pd-Ag mineralization at Noril'sk ore field // 32nd Internat. Geol. Congr. Florencia: 2004. Abstract. Part 2. 1267 p.
27. Spiridonov E.M., Mashkina A.A., Zhukov N.N. Noril'sk ore field: Epigenetic metamorphogenic-hydrothermal Sn-Pt-Pd-Ag mineralization // 12th International Platinum Symposium. Yekaterinburg. 2014. P. 320–321.

УДК 549.091

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ПЛОТНОСТИ ТВЁРДЫХ ТЕЛ

В.В. КУЛИКОВ

Российский государственный геологоразведочный университет
117997, Россия, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, 23; e-mail: KulikovVV@mrgi-rggru.ru

Предложены новые подходы к определению базовой характеристики тел — плотности (на примере минералов и горных пород, художественных, декоративных, ювелирных изделий и природных коллекционных образцов), а также объёма исследуемых образцов. С целью усовершенствования технологии проведения лабораторных измерений, повышения безопасности исследований и предупреждения повреждений диагностируемых изделий в жидких средах, вместо традиционного гидростатического взвешивания исследуемых образцов (в жидкостях, в том числе тяжёлых, требующих специальных условий безопасного применения) рассмотрены способ аэростатического взвешивания (определение веса тела в сжатом воздухе) и способ взвешивания в тонкодисперсных сыпучих средах.

К л ю ч е в ы е с л о в а: плотность вещества; плотность тела; объём тела; гидростатическое взвешивание; аэростатическое взвешивание; сыпучие среды; минералы; горные породы; диагностика материалов; декоративные изделия; художественные изделия; ювелирные изделия; коллекционные образцы.