

УДК 549.02:553.493.54
DOI: 10.17223/25421379/1/5

¹В.В. Врублевский, ¹О.В. Бухарова, ²А.А. Морова

¹Национальный исследовательский

Томский государственный университет, Томск, Россия

²Самарский технологический университет, Самара, Россия

Nb–Ti МИНЕРАЛИЗАЦИЯ В КАЛЬЦИТ-ДОЛОМИТОВЫХ КАРБОНАТИТАХ МАТЧАЙСКОГО ЩЕЛОЧНОГО ПЛУТОНА, АЛАЙСКИЙ ХРЕБЕТ, ЮЖНЫЙ ТЯНЬ-ШАНЬ

Развитие раннемезозойского щелочного фельзитового магматизма в Туркестано-Алайском сегменте Тянь-Шаня сопровождается формированием кальцит-доломитовых карбонатитов, которые проявлены в виде мелких штоков и жильных тел в приконтактных зонах интрузивных массивов. В породах преобладают карбонаты в ассоциации с щелочными клинопироксенами, амфиболами, флогопитом, K–Na полевыми шпатами и апатитом, а также акцессорными цирконом, монацитом, баритом, магнетитом, сульфидами. Эволюция солевого карбонатитового расплава завершилась образованием рассеянной тонко вкрапленной Nb–Ti минерализации. В составе ее первичного парагенезиса выделяются кальциобетафит, уранпирохлор I, Nb-содержащие силикаты (титанит/ферсманит, баотит) и ильменит. Предположительно, воздействие постмагматических гидротерм может приводить к возникновению более стабильной ассоциации Pb-бетафита, уранпирохлора II, рутила / анатаза и ильменорутила.

Ключевые слова: щелочной магматизм, карбонатиты, акцессорная минерализация, уранпирохлор, кальциобетафит, Nb-содержащие силикаты и Ti–Fe оксиды, Южный Тянь-Шань.

Для складчатого сооружения Южного Тянь-Шаня, представляющего собой герцинский коллизионный ороген в составе Центрально-Азиатского подвижного пояса, характерно широкое развитие разноформационного интрузивного магматизма в позднем палеозое – раннем мезозое [1, 8, 14, 18]. Наряду с габбро-монцит-сиенитовыми и гранитоидными ассоциациями пермского возраста, в Туркестано-Алайском сегменте Тянь-Шаня распространены более поздние (~ 200–220 млн л. н.) плутонические комплексы K–Na щелочных габброидов, щелочных и нефелиновых сиенитов. Их петрографический состав определяется двумя пространственно разобщенными группами интрузий с выделением небольших массивов эссекситералитов, щелочных и нефелиновых сиенитов зардалекского комплекса («северная» субпровинция) и более крупных сателлитов матчайского комплекса («южная» субпровинция) с необычным парагенезисом нефелиновых сиенитов, щелочных гранитов и сиенитов с карбонатитами [4]. Наиболее многочисленные обычно небольшие ($n \times 10$ м, редко до 100–400 м)

штоковидные и жильные тела карбонатов и карбонатитоподобных пород сосредоточены на контакте Матчайского щелочного плутона, расположенного (~30 км²) в восточной части Алайского хребта. Совместно с щелочными и нефелиновыми сиенитами они формируют своеобразную инъекционную зону площадью около 6 км² во вмещающей силурийской песчано-сланцевой толще.

Среди карбонатов преобладают доломит-кальцитовые разновидности с содержанием (в мас. %) SiO₂ до 1–5, CaO ~ 35–54, MgO ~ 4–17, FeO_T ~ 1–3, P₂O₅ ~ 1–5 [20]. Наряду с карбонатами (до 80–85 об. %) породы сложены щелочными амфиболами и клинопироксеном, слюдами, полевыми шпатами, апатитом, магнетитом, для которых свойственно неоднородное (полосчатое, такситовое) распределение. Акцессорные пироксиды, титанит, циркон, ильменит, сульфиды (пирротин, пирит и др.) встречаются спорадически и образуют редкую микровкрапленность в силикатно-карбонатном матриксе.

Объект и методы исследования

Нами изучен состав Nb–Ti-минерализации в образцах карбонатов руды Дельбек (верховья р. Ак-Терек, притока р. Сох) на северо-восточном экзоконтакте Матчайского массива. Главные компоненты пород представлены ассоциацией кальцита, доломита, флогопита, магнезиоарфведсонита, рихтерита, эгирин-авгита, альбита, микроклина. Карбонаты образуют неравномернозернистый мелко / среднекристаллический мозаичный агрегат с округлыми порфировидными выделениями, в который погружены силикаты, апатит, циркон, магнетит, Fe-Cu-Pb-сульфиды, барит и монацит. При этом в крупных индивидах кальцита и слюды наблюдаются признаки деформации, что в совокупности с нередко струйчатым, шлирово-полосчатым расположением минералов может свидетельствовать о вязкопластическом перемещении материала. Установленные акцессорные Nb–Ti-минеральные фазы обычно образуют отдельные мелкие (~ 0,01–1 мм) эвгедральные или ангедральные вкрапления, приуроченные к фемическим силикатам или границам их зерен с полевыми шпатами и карбонатом. Главным концентратором ниобия является пироксид, с которым ассоциируют Nb-содержащие титанит, ильменит, ильменорутит и баотит.

Химический состав минералов определен на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega II LMU с системой рентгеноспектрального микроанализа Oxford INCA Energy 350 в Аналитическом центре «Геохимия природных систем» Томского государственного университета. Измерения проводились на вольфрамовом катоде при ускоряющем напряжении 20кВ (ток 5 нА, время набора 120 с) и диаметре зонда 1–2 мкм. В качестве эталонов сравнения применялись стандарты MAC (55 standard Universal Block Layout+F/Cup № 6835) для Si, Al, Ti, Mg, Fe, Mn, Ca, Na, F, Nb Sr (K α -линии), Ta (M α -линия), Ba, Pb (L α -линии) и ИЭМ РАН для La, Ce, Nd, Yb (K α -линии), Th, U (M α -линии).

Типохимические особенности минералов

Группа пироклора. В карбонатитах Дельбека установлены уранпироклор, бетафит и плумбобетафит. Их общим химическим свойством является повышенное содержание UO_2 до $\sim 26\text{--}29$ мас. % при отсутствии или незначительных концентрациях $0,8\text{--}3,4$ мас. % Ta_2O_5 (табл. 1), что характерно для наиболее распространенных карбонатитов щелочно-ультраосновной формации [7]. В уранпироклоре с увеличением количеств UO_2 $16,8\text{--}26,8$ и TiO_2 $7,0\text{--}9,9$ мас. % происходит снижение содержаний $\text{Nb}_2\text{O}_5 \sim 51\text{--}40$ и $\text{CaO} \sim 12\text{--}8$ мас. %. (табл. 1, анализы 6–13; рис. 1, 2). Эта зависимость отчетливо проявлена от центра к периферии зональных индивидов (рис. 3 а) и свидетельствует о накоплении урана и титана на поздней стадии кристаллизации минерала благодаря возможным изоморфным замещениям $2\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{U}^{4+} + \text{VA-вакансия}$ и $\text{Ca}^{2+} + 2\text{Nb}^{5+} \rightarrow \text{U}^{4+} + 2\text{Ti}^{4+}$ [2]. В краевых частях зерен в 2–5 раз уменьшаются количества Na_2O (от ~ 6 до $2,8$ мас. %) и F (от $1,5\text{--}2,3$ до $0,4\text{--}0,7$ мас. %) и одновременно возрастают содержание FeO^* (до $2,9$ мас. %) и число вакансий в позиции А (ВА до $0,579$ ф. ед.). Похожая химическая зональность отмечается в пироклорах ранних карбонатитов и частично фоскоритов Хибинского щелочного массива [2].

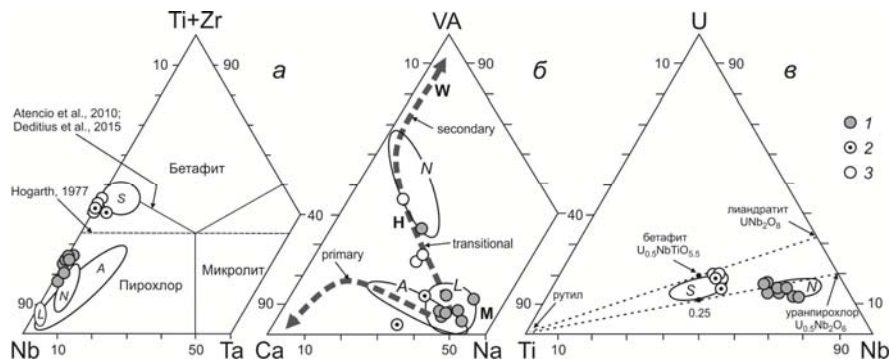


Рис. 1. Кристаллохимические особенности (ф. ед.) минералов группы пироклора:

1–3 – ниобаты из карбонатитов Дельбека:

U – пироклор (1), Ca – бетафит (2), Pb – бетафит (3): а – систематика Nb–(Ti+Zr)–Ta (по: [9, 12, 13]). Отмечены составы бетафита и пироклора с низким содержанием тантала из карбонатитов: А – Алей (Aley), Канада [11], N – Невания (Nevania), Индия [19], L – Луэш (Lueshe), Конго [17], S – Silver Crater Mine, Канада [12]; б – диаграмма Ca–VA–Na, [12, 17]. VA – число вакансий в позиции А кристаллохимической формулы (см. прим. к табл. 1). Пунктирными стрелками показаны вариации химического состава первичных магматических (primary, M), гидротермально измененных (transitional, H) и гипергенных зоны выветривания (secondary, W) пироклоров; в – соотношения минеральных фаз в системе Ti–U–Nb (по: [16])

Находящийся в парагенезисе более титанистый уранпироклор (TiO_2 $12\text{--}15,5$; $\text{Nb}_2\text{O}_5 \sim 34$; F < 1 ; Na_2O $1,2\text{--}4,2$ мас. %, анализы 1–5) в целом соответ-

ствуется условию $2\text{Ti}_B \geq (\text{Nb} + \text{Ta})_B$, $U_A > 20\%$ и может быть классифицирован как бетафит [9, 13]. По сравнению с минералом стехиометрического состава он обогащен CaO (~ 6–13 мас. %) и относится к кальциобетафиту [16]. В отдельных образцах наблюдается его замещение плюмбобетафитом (PbO 5,5–17,2, SrO 4,4–5,6 мас. %) с пониженным содержанием Nb_2O_5 ~ 27,4–29,6 мас. % (см. табл. 1, рис. 3 б).

Ассоциация Nb-содержащих оксидов и силикатов. Среди аксессуарных минералов, сопутствующих ниобатам, распространены оксиды (ильменит, рутил, ильменорутил) и силикаты (титанит/сфен, баотит). За исключением рутила все они содержат Nb_2O_5 до ~ 1,5–6,6 мас. % (табл. 2, 3).

Ильменит по соотношению в составе $\text{TiO}_2/\text{FeO}^* = 1,2$, присутствию ниобия и марганца (MnO 1,64 мас. %) сопоставим с разновидностями, типоморфными для гранитоидов, щелочных пород и карбонатитов [7]. При этом признаков распада твердого раствора не наблюдается, что может свидетельствовать об «очистке» минеральной матрицы в результате частичной перекристаллизации. По-видимому, более позднее преобразование также приводило к выделению ильменорутила, обычно замещающего (?) ильменит в Fe-карбонатитах [7]. В минерале обнаружены специфичные для подобных пород V_2O_5 и Ta_2O_5 (до 1,2 мас. %). В ассоциирующем рутиле ниобий отсутствует, что не характерно для карбонатитов [15]. Возможно, его образование было связано со вторичными изменениями бетафита, которые усиливают подвижность его главных компонентов и дегидратацией с появлением более устойчивой ассоциации лиандратит + уранпирохлор + рутил / анатаз [16].

Титанит представлен ниобиевой разновидностью – ферсманитом с концентрациями Nb_2O_5 1,5–2,5 и Na_2O 0,6–0,8 мас. % – и соотношением главных компонентов CaO ~ 26–27, TiO_2 ~ 37,5, SiO_2 ~ 29–30 мас. % (см. табл. 2, анализы 1–2), сходным со стехиометрической формулой ординарного сфена. Как и ассоциирующие Ti–Fe оксиды минерал содержит SnO_2 (до 1,3 мас. %). В парагенезисе с ферсманитом находится очень редкий аксессуарный титан-бариевый силикат, который по своему химизму сопоставим с баотитом (табл. 3). Обычно его возникновение связывают с эволюцией щелочных магм и карбонатитообразованием а также отмечают переменный состав минерала, обусловленный изоморфизмом Ti и Nb [3]. По сравнению с другими проявлениями карбонатитов изученные образцы имеют более высокую (~ 2^х) титанистость, почти не содержат железа и обеднены ниобием (Nb_2O_5 4,4–6,6 мас. %). Концентрации BaO достигают 38–39 мас. %, что наряду с другими элементами соответствует средней кристаллохимической формуле $\text{Ba}_{3,9}\text{Ti}_{7,2}\text{Nb}_{0,7}\text{Si}_{4,1}\text{O}_{28}\text{Cl}_{0,9}$ и не противоречит уже известным находкам.

Таблица 1

Химический состав минералов группы пирохлора

Компонент, мас. %	1(13)*	2	3(2)	4(2)	5(2)	6(3)	7	8ц	9п	10вк	11к	12ц	13п
Na ₂ O	4,20	3,70	1,17	2,10	2,51	5,67	5,47	5,86	5,91	5,96	2,79	6,00	6,20
CaO	10,35	12,97	6,22	6,24	6,68	10,47	11,04	12,13	9,48	8,05	8,44	11,49	9,87
FeO**	0,47	н.о.	0,51	0,95	0,76	2,14	н.о.	0,58	0,45	1,32	2,90	0,82	н.о.
PbO	н.о.	н.о.	17,22	12,11	5,53	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
SrO	н.о.	н.о.	н.о.	4,40	5,56	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
SiO ₂	0,93	0,62	3,09	1,94	2,97	0,56	1,10	0,80	0,95	1,06	1,15	0,43	0,60
TiO ₂	14,66	15,52	12,82	14,18	12,01	8,50	9,86	7,50	8,60	9,12	8,61	7,00	7,55
UO ₂	29,34	20,96	22,86	25,57	24,83	19,70	20,94	16,80	23,14	26,80	24,26	16,99	21,29
Nb ₂ O ₅	33,52	34,73	29,59	27,37	27,44	47,35	44,17	50,13	46,28	43,79	39,85	51,15	48,42
Ta ₂ O ₅	3,42	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	1,17	2,03	н.о.	н.о.	н.о.	0,81	1,13
F	0,77	0,63	н.о.	н.о.	н.о.	1,47	1,67	2,06	1,23	0,68	0,40	2,33	1,59
Сумма	98,68	95,95	93,48	95,32	91,03	95,86	95,42	97,89	96,04	96,78	88,40	97,02	96,65
Na, ф. ед.	0,559	0,513	0,171	0,316	0,363	0,730	0,737	0,754	0,798	0,802	0,386	0,783	0,845
Ca	0,762	0,995	0,503	0,520	0,535	0,746	0,823	0,864	0,709	0,600	0,646	0,830	0,744
Sr	–	–	–	0,197	0,240	–	–	–	–	–	–	–	–
Pb	–	–	0,35	0,253	0,111	–	–	–	–	–	–	–	–
U	0,453	0,337	0,388	0,447	0,417	0,294	0,327	0,251	0,363	0,419	0,389	0,257	0,337
ΣA	1,805	1,956	1,412	1,733	1,666	1,770	1,887	1,869	1,870	1,821	1,421	1,870	1,926
VA	0,195	0,044	0,588	0,267	0,334	0,230	0,113	0,131	0,130	0,179	0,579	0,130	0,074
Nb	1,040	1,122	1,008	0,960	0,926	1,420	1,387	1,504	1,457	1,374	1,284	1,556	1,538

Nb–Ti минерализация в кальцит-доломитовых карбонатах

Компонент, мас. %	1(13)*	2	3(2)	4(2)	5(2)	6(3)	7	8ц	9п	10вк	11к	12ц	13п
Ta	0,064	–	–	–	–	–	0,022	0,037	–	–	–	0,015	0,022
Ti	0,756	0,834	0,726	0,827	0,674	0,424	0,515	0,374	0,450	0,476	0,461	0,354	0,399
Fe	0,027	–	0,032	0,062	0,047	0,119	–	0,032	0,026	0,077	0,173	0,046	–
Si	0,064	0,044	0,233	0,151	0,222	0,037	0,077	0,053	0,066	0,074	0,082	0,029	0,042
ΣB	2,001	2,000	1,999	2,000	2,001	2,000	2,001	2,000	1,999	2,001	2,000	2,000	2,001
F	0,167	0,142	–	–	–	0,309	0,367	0,433	0,271	0,149	0,090	0,496	0,353

Примечание. 1–2 – бетафит: 1 4–2–5, MgO 0,48 мас. % (Mg 0,050 ф. ед.), MnO 0,54 мас. % (Mn 0,031 ф. ед); 2 8–2, ThO₂ 6,82 мас. % (Th 0,111 ф. ед); 3–5 – плюмбобетафит: 3 4–2–5; 4 1–2, Cl 0,33 мас. % (0,043 ф. ед.); 5 14–1, K₂O 0,81 мас. % (K 0,079 ф. ед.), MgO 0,55 мас. % (Mg 0,062 ф. ед.), Al₂O₃ 0,79 мас. % (Al 0,070 ф. ед.), Cl 0,43 мас. % (0,054 ф. ед.); 6–13 – уранипрохлор: 6 Т 1; 7 Т 1–13–3; 8–11 Т 1–4, зональное зерно № 2 (ц – центр, т. 2; п – промежуточная зона, т. 3; вк – внутренняя часть каймы, т. 1; к – край, т. 4; см. рис. 1); 12–13 Т 1–4, зональные зерна № 4 (12) и № 1 (13). *В скобках указано количество измерений. FeO** – общее железо. н.о. – не обнаружено. Кристаллохимические коэффициенты (в ф. ед.) рассчитаны по формуле A_{2-m}B₂X_{6-w}Y_{1-n}×pH₂O, где m = 0–1,7, w = 0–0,7, n = 0–1, p = 0–2 [9, 13]. VA – вакансии в позиции A.

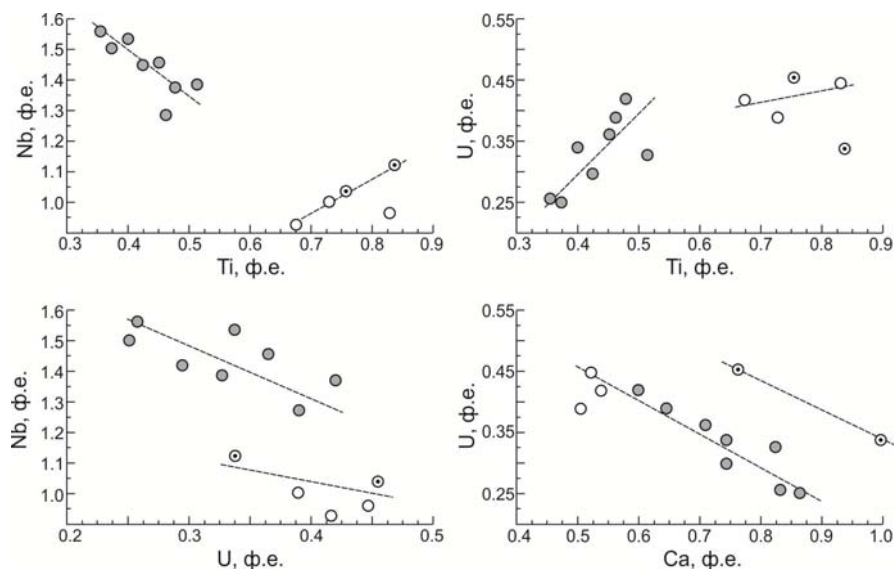


Рис. 2. Атомные соотношения Nb, Ti, U и Ca в ниобатах из карбонатов Дельбека. Условные обозначения см. на рис. 1

Таблица 2

Химический состав ферсманиита и Nb-содержащих Ti-Fe-оксидов

Компонент, мас. %	1(11)	2(4)	3(2)	4	5(2)	6(3)	7(2)
SiO ₂	29,38	29,73	—	0,39	0,51	1,57	0,52
TiO ₂	37,51	37,55	51,67	95,25	93,70	84,25	87,64
FeO*	0,73	1,68	42,17	0,76	1,55	2,52	2,91
MnO	0,25	—	1,64	—	—	—	—
MgO	—	—	0,42	—	0,60	—	—
CaO	26,15	26,97	0,31	0,78	—	1,45	0,39
Na ₂ O	0,82	0,62	—	—	—	—	—
Nb ₂ O ₅	2,47	1,51	1,51	—	3,36	4,99	6,48
Сумма	97,32	99,82	97,72	98,38	100,92	98,21	97,94

Примечание. 1–2 – ферсманиит (1 9–1, 2 7–3, Al₂O₃ 0,43, SnO₂ 1,33 мас. %); 3 – ильменит, 13–1; 4 – рутил, 7–3, SnO₂ 1,2 мас. %; 5–7 – ильменорутит (5 13–3, V₂O₅ 1,2 мас. %, 6 7–3, Ta₂O₅ 1,15, SnO₂ 2,28 мас. %, 7 9–1). FeO* – общее железо. Прочерк – ниже предела обнаружения. В скобках – количество измерений.

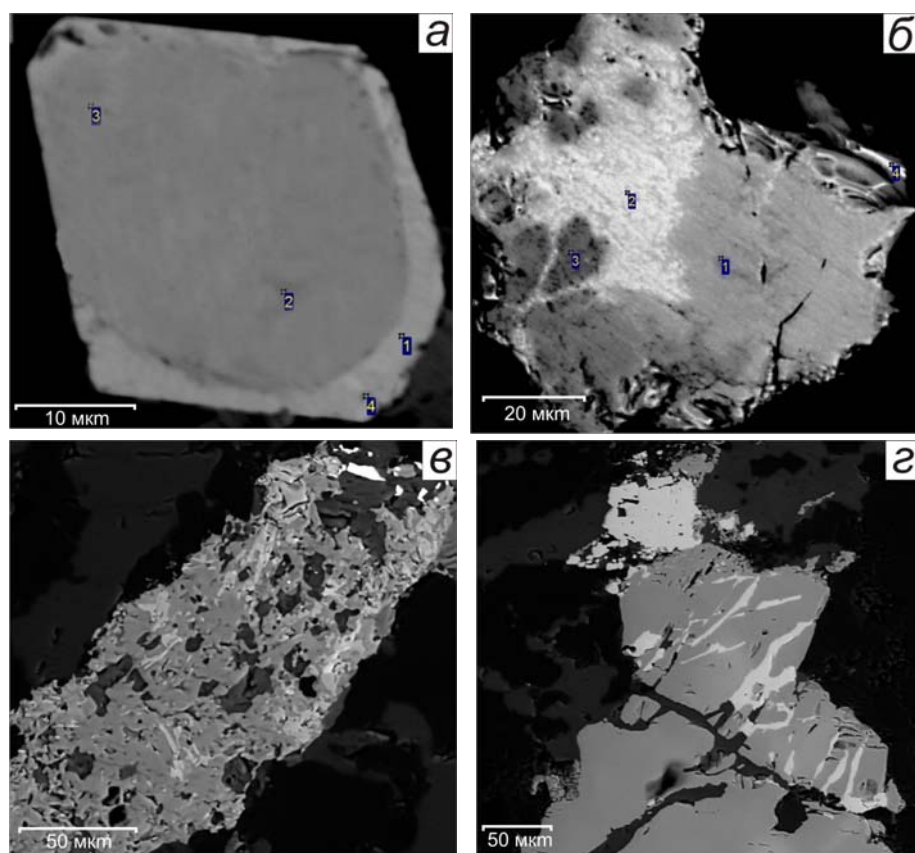


Рис. 3. Морфологические особенности и постмагматические изменения ниобатов и Nb-титанита. Изображения получены в режиме отраженных электронов: *a* – эвгдральный (кубо-октаэдрический) зональный кристалл уранпирохлора, см. анализы 8–11 в табл. 1; *б* – развитие Pb-бетафита (белый) по первичному кальциобетафиту (серый); *в* – Nb-рутил (светло-серый) в титаните (серый) с включениями карбоната (темно-серый); *г* – срастание рутила (белый) и ильменорутила (серый)

Обсуждение результатов и заключение

Согласно современным представлениям карбонатиты имеют магматогенную природу и кристаллизуются из солевых расплавов, которые могут возникать в результате прямого частичного плавления верхней мантии или фракционирования и ликвации карбонатизированных силикатных магм повышенной щелочности [10]. Предполагается, что на ранних стадиях карбонатитогенеза происходит развитие типоморфных ассоциаций кальцита, доломита и ферродоломита с оливином, пироксенами, амфиболами, слюдами, полевыми шпатами, апатитом, магнетитом (например: [6, 15] и др.).

Редкометальная и РЗЭ-минерализация нередко связана уже с поздне- и постмагматическими процессами.

В карбонатитах Дельбека высокотемпературный парагенезис также представлен Fe–Mg силикатами, K–Na полевыми шпатами, апатитом, кальцитом и доломитом. Предположительно, изотопно-кислородный обмен между сосуществующими кальцитом и апатитом завершался при $T^{\circ}\text{C} \approx 510^{\circ}$ [20], что соответствует условиям кристаллизации из карбонатитового расплава. Судя по структурным взаимоотношениям, несколько позднее могло происходить выделение мелких рассеянных вкраплений циркона, монацита, барита, магнетита и сульфидов (табл. 4). По-видимому, сингенетичными образованиями являются бетафит, уранпирохлор I и титанит, которые обладают наибольшим идиоморфизмом среди Nb–Ti-содержащих минералов. Вследствие совместной кристаллизации распределение ниобия и титана между ними частично регулировалось механизмом изоморфного замещения, а в сопутствующем магнетите ($\text{FeO}^* \sim 93$, V_2O_5 0,4 мас. %) отсутствует примесь TiO_2 , обычно свойственная шпинелидам из карбонатитов [15]. Также вероятно, что относительно раннее осаждение бетафита приводило к снижению (в 1,5–2 раза) содержания оксида титана в ассоциирующем уранпирохлоре.

Таблица 4

Последовательность минералообразования в карбонатитах Дельбека

Минералы	Магматический этап		Постмагматический этап
	Ранняя стадия	Поздняя стадия	
Fe-Mg силикаты	■		
Полевые шпаты	■		
Апатит	■		
Карбонаты	■		
Циркон		■	
Монацит		■	
Бетафит		■	
У-пирохлор I		■	
Титанит		■	
Барит		■	
Баотит		■	
Ильменит		■	
Магнетит		■	
Сульфиды		■	
Pb-бетафит			■
У-пирохлор II + рутил			■
Ильменорутил + рутил			■

О магматогенном происхождении ниобатов свидетельствует небольшое число А-вакансий ($VA \approx 0,1-0,2$ ф. ед.; см. табл. 1) в их расчетной кристал-

лохимической формуле. Этот показатель не превышает значений, характерных для интрузивных карбонатов [11, 12, 17]. Благодаря воздействию постмагматических гидротерм и выносу Na количество структурных вакансий в образцах краевой части зерен U-пирохлора и вторичного плюмбобетафита увеличивается до 0,6 ф. ед. В таком случае составы минералов уже соответствуют Ca–VA–Na-тренду, обычно наблюдаемому при низкотемпературных изменениях пирохлора (см. рис. 1, б). Очевидно, подобные флюиды также способствовали мобильности F, Ca, U, Pb, Ti, Nb. Предположительно, их участие в перекристаллизации бетафита приводит к возникновению стабильной ассоциации уранпирохлор + рутил / анатаз [16]. Поэтому нами не исключается возможность, что часть выделений U-пирохлора II и рутила в карбонатах Дельбека происходила за счет преобразования более раннего ниобата (см. рис. 1, в).

Необычный позднемагматический парагенезис в виде единичных зерен образуют барит, Nb-содержащие ильменит, титанит и баотит. Повидимому, их совместное нахождение отражает локальное повышение активности в расплаве не только Ti, Ba, но также хлор- и сульфат-ионов, что характерно для становления комплексов высококальциевых пород, реже – карбонатов, связанных с ними [3]. Это согласуется с геохимической спецификой щелочных и фельдшпатоидных сиенитов, слагающих интрузивные массивы Алайского хребта в Южном Тянь-Шане [5]. Характерной особенностью изученной минерализации является наличие микрорастворенных Nb-титанита, ильменорутила и рутила (см. рис. 3, в, з). Наряду с вероятными вторичными изменениями ильменита и бетафита их образование могло быть связано с постмагматическим превращением Nb-титанита.

Результаты проведенных РЭМ-исследований и микрозондового анализа позволяют судить о вероятной последовательности и составе Nb–Ti минерализации в карбонатах, завершающих формирование плутонической серии фельзитовых щелочных пород матчайского комплекса в Туркестано-Алайском сегменте Тянь-Шаня. Установленные микроструктурные соотношения и преемственность химизма ее первичных и вторичных парагенезисов свидетельствуют о позднемагматической природе ниобатов, Nb-содержащих силикатов (ферсманита, баотита) и ильменита, которые при гидротермальных процессах могут быть преобразованы в более устойчивые ассоциации с вторичным уранпирохлором, Pb-бетафитом, рутилом / анатазом, ильменорутилом.

Авторы благодарны сотрудникам Южно-Кыргызской геологической экспедиции (Кыргызская Республика) за помощь в полевых исследованиях. Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ и Томского государственного университета (проекты 1013, 8.1.14.2015).

Литература

1. Бискэ Ю.С., Конопелько Д.Л., Зельтманн Р. Геодинамика позднепалеозойского магматизма Тянь-Шаня и его обрамления // Геотектоника. 2013. № 4. С. 61–81.

2. Зайцев А.Н., Вильямс Ч.Т., Уолл Ф., Золотарев А.А. Эволюция химического состава минералов группы пирохлора из фоскоритов и карбонатитов Хибинского щелочного массива // Записки Российского минералогического общества. 2011. № 3. С. 40–55.
3. Зозуля Д.Р., Савченко Е.Э., Куллеруд К., Равна Е.К., Лялина Л.М. Уникальная акцессорная Ti–Ba–P минерализация ультракалийевой дайки Квалойя, Северная Норвегия // Записки Российского минералогического общества. 2010. № 2. С. 101–112.
4. Майоров И.П., Гаврилин Р.Д. Карбонатиты из верхнепалеозойской геосинклинали Туркестано-Алая // Советская геология. 1971. № 10. С. 111–116.
5. Ненахов В.М., Хрестенков П.А. К вопросу о генезисе щелочных комплексов Туркестано-Алая // Записки Российского минералогического общества. 1988. Вып. 5. С. 587–594.
6. Пожарицкая Л.К., Самойлов В.С. Петрология, минералогия и геохимия карбонатитов Восточной Сибири. М. : Наука, 1972. 267 с.
7. Типоморфизм минералов / под ред. Л.В. Чернышевой. М. : Недра, 1989. 560 с.
8. Шинкарев Н.Ф. Происхождение магматических формаций. Л. : Недра, 1978. 303 с.
9. Atencio D., Andrade M.B., Christy A.G., Gieré R., Kartashov P.M. The pyrochlore supergroup of minerals: nomenclature // The Canadian Mineralogist. 2010. V. 48. P. 673–698.
10. Bell K., Kjarsgaard B.A., Simonetti A. Carbonatites – into the twenty-first century // Journal of Petrology. 1998. V. 39. P. 1839–1845.
11. Chakhmouradian A.R., Reguir E.P., Kressall R.D., Crozier J., Pisiak L.K., Sidhu R., Yang P. Carbonatite-hosted niobium deposit at Aley, northern British Columbia (Canada): Mineralogy, geochemistry and petrogenesis // Ore Geology Reviews. 2015. V. 64. P. 642–666.
12. Deditius A.P., Smith (Skomurski) F.N., Utsunomiya S., Ewing R.C. Role of vein-phases in nanoscale sequestration of U, Nb, Ti, and Pb during the alteration of pyrochlore // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2015. V. 150. P. 226–252.
13. Hogarth D.D. Classification and nomenclature of the pyrochlore group // American Mineralogist. 1977. V. 62. P. 403–410.
14. Ju W., Hou G. Late Permian to Triassic intraplate orogeny of the southern Tianshan and adjacent regions, NW China // Geoscience Frontiers. 2014. V. 5. P. 83–93.
15. Kapustin Yu.L. Mineralogy of Carbonatites. New Dehli: Amerind Publishing Co., 1980. 259 p.
16. Lumpkin G.R., Ewing R.C. Geochemical alteration of pyrochlore group minerals: betafite subgroup // American Mineralogist. 1996. V. 81. P. 1237–1248.
17. Nasraoui M., Bilal E. Pyrochlores from the Lueshe carbonatite complex (Democratic Republic of Congo): a geochemical record of different alteration stages // Journal of Asian Earth Sciences. 2000. V. 18. P. 237–251.
18. Solomovich L.I. Postcollisional magmatism in the South Tien Shan Variscan Orogenic Belt, Kyrgyzstan: Evidence for high-temperature and high-pressure collision // Journal of Asian Earth Sciences. 2007. V. 30. P. 142–153.
19. Viladkar S.G. Carbonatite occurrences in Rajasthan, India // Петрология. 1998. Т. 6, № 3. С. 295–306.
20. Vrublevskii V.V., Gertner I.F. Origin of carbonatite-bearing complexes from folded systems: isotopic evidence for the mantle–crust interaction // Problems of sources of deep magmatism and plumes (Ed. by N.V. Vladykin). Irkutsk : Publishing House of the Institute of Geography SB RAS, 2005. P. 38–58.

Авторы:

Врублевский Василий Васильевич, доктор геолого-минералогических наук, профессор, доцент кафедры динамической геологии геолого-географического факультета Томского государственного университета, Томск, Россия.

E-mail: vasvr@yandex.ru

Бухарова Оксана Владимировна, кандидат геолого-минералогических наук, доцент кафедры минералогии и геохимии геолого-географического факультета Томского государственного университета, Томск, Россия.

E-mail: getina@ggf.tsu.ru

Морова Алена Александровна, старший преподаватель кафедры геологии и геофизики нефтетехнологического факультета Самарского технологического университета, Самара, Россия.

E-mail: andaluzit@mail.ru

Geosphere Research, 2016, 1, 52–65. DOI: 10.17223/25421379/1/5

¹V.V. Vrublevskii, ¹O.V. Bukharova, ²A.A. Morova

¹*National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia*

²*Samara Technology University, Samara, Russia*

**THE Nb–Ti MINERALIZATION
OF CALCITE–DOLOMITE CARBONATITES
OF THE MATCHA ALKALINE PLUTON, ALAY RANGE,
SOUTHERN TIEN SHAN**

Development of Early Mesozoic (~ 200–220 Ma) alkaline felsitic magmatism in Turkestan–Altay segment of Tien-Shan is accompanied by formation of calcite-dolomite carbonatites. They are usually found in contact zones of intrusive massifs of alkaline and nepheline syenites as fine ($n \times 10$ m, rarely up to 100–400 m) stocks and vein bodies. Especially numerous accumulations of them are concentrated in contact of the Matcha alkaline pluton (~ 30 km²), which is located in Eastern part of Alay Ridge. Dolomite-calcite varieties (with contents of CaO ~ 35–54, MgO ~ 4–17, FeO_T ~ 1–3, SiO₂ up to 1–5 wt. %) prevail among carbonatites. Besides prevailing carbonates (~ 80–85 %), the rocks also content magnesium arfvedsonite, richterite, aegirine-augite, phlogopite, albite, microcline and apatite, as well as accessory zircons, monazite, pyrochlore, titanite, barite, magnetite, sulfides (pyrrhotite, pyrite, etc.). In stock-type carbonatite body in Delbek stream (NE exo-contact of the Matcha massif), Nb–Ti mineralization is noticed, which forms fine (~ 0,01–1 mm) scattered impregnation in silica-carbonate matrix. This mineralization contents pyrochlore group niobates, Nb-bearing silicates (fersmanite, baotite), ilmenite and ilmenorutile, whose chemical characteristics were studied using electron probe microanalysis (a Tescan Vega II scanning electron microscope with an INCA Energy 350 system).

Common feature for pyrochlore group minerals (calciobetafite, uranpyrochlore, plumbobetafite) is high concentrations of UO₂ up to ~ 26–29 wt. %, absence or insignificant concentrations of Ta₂O₅ (0,8–3,4 wt. %), and varying concentrations of niobium (Nb₂O₅ ~ 28–51 wt. %). Uranpyrochlore demonstrates zoning, which indicates accumulating of uranium and titanium at a later stage of its crystallization. Simultaneously, Na₂O (from ~ 6,0 to 2,8 wt. %) and F (from 1,5–2,3 to 0,4–0,7 wt. %) are carried out and number of vacancies in A- position increases (up to 0,579 apfu) in crystal chemical structure of the mineral. Paragenetic calciobetafite (CaO 6–13 wt. %) contents more TiO₂ (12–15,5 wt. %) and corresponds to the condition $2Ti_B \geq (Nb + Ta)_B$, $U_A > 20$ %. It is replaced by plumbobetafite (PbO 5,5–17,2, SrO 4,4–5,6

wt. %). Nb-bearing oxides (ilmenite, ilmenorutile) and silicates (fersmanite, baotite) presented in the association concentrate Nb₂O₅ up to ~ 1,5–6,6 wt. %. Ilmenite (TiO₂/FeO* 1,2; MnO 1,64 wt. %) does not show any signs of decay of a solid solution and is replaced by ilmenorutile. Concentrations of main components CaO ~ 26–27, TiO₂ ~ 37,5, SiO₂ ~ 29–30 wt. % make fersmanite look similar to an ordinary titanite. However, if comparing it to other carbonatites, measured baotite (BaO up to 38–39 wt. %) stands out by enrichment in titanium and poor niobium content Ba_{3,9}Ti_{7,2}Nb_{0,7}Si_{4,1}O₂₈Cl_{0,9}.

Such microstructural and chemical signs suggest late magmatic origin for Nb-Ti mineralization. Hydrothermal changes of niobates following the mineralization could promote increase in F, Ca, U, Pb, Ti, Nb mobility and recrystallization of betafite accompanied by formation of a more stable association of uranpyrochlore II + rutile/anatase or extraction of plumbobetafite. Another possible source for titanium is considered to be a post magmatic transformation of Nb-titanite during formation of ilmenorutile and rutile.

Keywords: *alkaline magmatism, carbonatites, accessory mineralization, uranpyrochlore, calciobetafite, Nb-bearing silicates and Ti-Fe oxides, Southern Tien Shan*

References

1. Biske Yu.S., Konopelko D.L., Seltmann R. Geodynamics of late Paleozoic magmatism in the Tien Shan and its framework // *Geotectonics*. 2013. V. 47. № 4. pp. 291–309.
2. Zaitsev A.N., Williams Ch.T., Wall F., Zolotarev A.A. Evolution of chemical composition of the pyrochlore group minerals in phoskorites and carbonatites of Khibiny alkaline massif // *Proc. of the Russian Mineralogical Society (Zapiski RMO)*. 2011. № 3. pp. 40–55.
3. Zozulya D.R., Savchenko Ye.E., Kullerud K., Ravna E.K., Lyalina L.M. The unique Ti-Ba-P accessory mineralization of the ultrapotassic Kvaløya dyke, Northern Norway // *Proc. of the Russian Mineralogical Society (Zapiski RMO)*. 2010. № 2. pp. 101–112.
4. Mayorov I.P., Gavrilin R.D. *Karbonatity iz verkhnepaleozoiskoi geosinklialy Turkestan-Alaya* [Carbonatites of Upper Paleozoic geosyncline Turkestan-Alai] // *Sovetskaya geologiya*. 1971. № 10. pp. 111–116. In Russian
5. Nenakhov V.M., Khrestenkov P.A. *K voprosu o genesise chelochnykh kompleksov Turkestan-Alaya* [On the issue of the genesis of alkaline complexes Turkestan-Alai] // *ZRMO*. 1988. V. 5, pp. 587–594. In Russian
6. Pozaritskaya L.K., Samoilov V.S. *Petrologiya, mineralogiya and geokhimiya karbonatitov Vostochnoi Sibiri* [Petrology, mineralogy and geochemistry of carbonatites Eastern Siberia] Moscow: Nauka, 1972. 267 p. In Russian
7. *Tipomorfizm mineralov* [Typomorphism of minerals] / Ed. L.V. Chernyshova. Moscow : Nedra, 1989. 560 p. In Russian
8. Shinkarev N.F. *Proiskhogdenie magmaticheskikh formacii* [The origin of magmatic formations]. Leningrad: Nedra, 1978. 303 p. In Russian
9. Atencio D., Andrade M.B., Christy A.G., Gieré R., Kartashov P.M. The pyrochlore supergroup of minerals: nomenclature // *The Canadian Mineralogist*. 2010. V. 48. pp. 673–698.
10. Bell K., Kjarsgaard B.A., Simonetti A. Carbonatites – into the twenty-first century // *Journal of Petrology*. 1998. V. 39. pp. 1839–1845.
11. Chakhmouradian A.R., Reguir E.P., Kressall R.D., Crozier J., Pisiak L.K., Sidhu R., Yang P. Carbonatite-hosted niobium deposit at Aley, northern British Columbia (Canada): Mineralogy, geochemistry and petrogenesis // *Ore Geology Reviews*. 2015. V. 64. pp. 642–666.
12. Deditius A.P., Smith (Skomurski) F.N., Utsunomiya S., Ewing R.C. Role of vein-phases in nanoscale sequestration of U, Nb, Ti, and Pb during the alteration of pyrochlore // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2015. V. 150. pp. 226–252.

13. Hogarth D.D. Classification and nomenclature of the pyrochlore group // *American Mineralogist*. 1977. V. 62, pp. 403–410.
14. Ju W., Hou G. Late Permian to Triassic intraplate orogeny of the southern Tianshan and adjacent regions, NW China // *Geoscience Frontiers*. 2014. V. 5. pp. 83–93.
15. Kapustin Yu.L. *Mineralogy of Carbonatites*. New Dehli: Amerind Publishing Co., 1980. 259 p.
16. Lumpkin G.R., Ewing R.C. Geochemical alteration of pyrochlore group minerals: betafite subgroup // *American Mineralogist*. 1996. V. 81. pp. 1237–1248.
17. Nasraoui M., Bilal E. Pyrochlores from the Lueshe carbonatite complex (Democratic Republic of Congo): a geochemical record of different alteration stages // *Journal of Asian Earth Sciences*. 2000. V. 18. pp. 237–251.
18. Solomovich L.I. Postcollisional magmatism in the South Tien Shan Variscan Orogenic Belt, Kyrgyzstan: Evidence for high-temperature and high-pressure collision // *Journal of Asian Earth Sciences*. 2007. V. 30. pp. 142–153.
19. Viladkar S.G. Carbonatite occurrences in Rajasthan, India // *Petrology*. 1998. V. 6. № 3. pp. 272–283.
20. Vrublevskii V.V., Gertner I.F. Origin of carbonatite-bearing complexes from folded systems: isotopic evidence for the mantle–crust interaction // *Problems of sources of deep magmatism and plumes* (Ed. by N.V. Vladykin). Irkutsk: Publishing House of the Institute of Geography SB RAS, 2005. pp. 38–58.

Authors:

Vrublevskii Vassily V., Dr. Sci. (Geol.-Miner.), Professor, Department of Dynamic Geology, Faculty of Geology and Geography, Tomsk State University, Tomsk, Russia
E-mail: vasvr@yandex.ru

Bukharova Oksana V. Cand. Sci. (Geol.-Miner.), Associate Professor Department of Mineralogy and Geochemistry, Faculty of Geology and Geography, Tomsk State University, Tomsk, Russia
E-mail: getina@ggf.tsu.ru

Morova Alena A., Senior Lecturer, Department of Geology and Geophysics, Faculty of Oil and Engineering, Samara Technology University, Samara, Russia
E-mail: andaluzit@mail.ru