

Mullen E. D. MnO / TiO₂ / P₂O₅: a minor element discriminant for basaltic rocks of oceanic environments and its implications for petrogenesis // Earth and Planetary Science Letters. 1983. Vol. 62. P. 53–62.

Pearce, T. H., Gorman, B. E., Birkett, T. C. The relationship between major element geochemistry and tectonic environment of basic and intermediate volcanic rocks // Earth and Planetary Science Letters. 1977. Vol. 36. P. 121–132.

Peccerillo, A., Taylor, S. R. Geochemistry of Eocene calc-alkaline volcanic rocks from the Kastamonu area, Northern Turkey // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1976. Vol. 58. P. 63–81.

Simonen A. The Precambrian in Finland // Geol. Surv. Finland Bull. 1980. No. 304. 58 p.

Сведения об авторе

Кириллова Полина Алексеевна

младший научный сотрудник, Институт геологии и геохронологии докембрия РАН; Санкт-Петербургский государственный университет, polinageo-94@gmail.com

Kirillova Polina Alekseevna

Junior Researcher, Institute of Precambrian Geology and Geochronology RAS; Saint Petersburg State University, polinageo-94@gmail.com

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.6.019

УДК 552.112 + 552.331.1

**А. А. Котов^{1,2}, В. С. Секисова^{1,2}, О. Д. Мокрушина³,
Е. Н. Козлов³, Е. Н. Фомина³**

¹ Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия

² Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

³ Геологический институт ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, Россия

ФЛЮИДНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ ГРАФИТСОДЕРЖАЩИХ КВАРЦОЛИТОВ РАЙОНА РОВОЗЕРО (КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ, РОССИЯ)

Аннотация

Приведены результаты рамановского и микротермометрического исследования флюидных включений в кварце графитсодержащих кварцолитов участка Ровозеро (Западные Кейвы). На основании изучения первичных флюидных включений установлено, что кварц образовывался при участии метансодержащих низкоконцентрированных водно-солевых растворов на наиболее поздних стадиях пегматитового процесса при температурах не ниже 160 °С. Состав вторичных флюидных включений указывает на то, что заполнение трещин и/или изменение кварцолитов происходило при участии богатых метаном и (в меньшей степени) водородом высококонцентрированных водных растворов солей CaCl₂, NaCl и, возможно, KCl. При этом по вторичным включениям прослеживается изменение растворов от средне-низкотемпературных высококонцентрированных до низкотемпературных менее концентрированных.

Ключевые слова:

кварцолиты, флюидные включения, рамановская спектроскопия, микротермометрия, Кейвы.

A. A. Kotov^{1,2}, V. S. Sekisova^{1,2}, O. D. Mokrushina³, E. N. Kozlov³, E. N. Fomina³

¹ Sobolev Institute of Geology and Mineralogy of SB RAS, Novosibirsk, Russia

² Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia

³ Geological Institute of FRC KSC RAS, Apatity, Russia

FLUID INCLUSIONS IN GRAPHITE-BEARING QUARTZOLITES OF THE ROVOZERO AREA (KOLA PENINSULA, RUSSIA)

Abstract

This paper presents the results of Raman and thermometric studies of fluid inclusions in quartz of graphite-bearing quartzolites from the Rovozero area (Western Keivy). Based on the study of primary fluid inclusions, it was found that quartz was formed with the participation of methane-bearing low-concentrated water-salt solutions at the final stages of pegmatite formation at temperatures above 160 °C. The composition of the secondary fluid inclusions indicates that the filling of cracks and/or an alteration of quartzolites occurred along with the action of highly concentrated aqueous solutions of CaCl₂, NaCl and, possibly, KCl, rich in methane and (to a lesser extent) hydrogen. Secondary inclusions show a change in solutions from medium-to-low-temperature and highly concentrated to low-temperature and less concentrated.

Keywords:

quartzolites, fluid Inclusions, Raman spectroscopy, microthermometry, Keivy.

Комплекс щелочных гранитов Кейв занимает более 2500 км² площади на Балтийском щите. Возраст массивов этого комплекса оценивается в 2670–2650 Ма (Mitrofanov et al., 2000; Баянова, 2004; Vetrin, Rodionov, 2009). По геохимическим характеристикам эти граниты относятся к анорогенному типу (Mitrofanov et al., 2000; Zozulya, 2005). Для них свойственны повышенные содержания Zr, REE, Y, Nb, Ta, Sn, Be, Li, Ga, Pb, Zn, Th и U, вплоть до образования крупных рудопроявлений и месторождений (Mikhailova et al., 2017).

Одной из форм проявления редкометалльной минерализации щелочных гранитов Кейв является редкоземельная, иттриевая, ниобиевая, циркониевая и ториевая минерализация внутригранитных и приконтактовых кварцолитов, т. е. эндогенных пород, более чем на 80 об. % состоящих из кварца (Геологический..., 2012). Редкометалльная минерализация распределена в кварцолитах неравномерно и представлена преимущественно бритолином, иттриалитом, цирконом, эшенитом-У, чевкинитом-Се, фергюсонитом-У, торитом, монацитом, ксенотимом и бастнезитом (Lylalina et al., 2014). Традиционно формирование редкометалльной минерализации в кварцолитах и минерализованных гранитах, так же как и образование самих кварцолитов, связывают непосредственно с магматическим процессом на стадии его завершения (Бельков и др., 1988). В то же время результаты новейших минералогических исследований выявили существенную роль гидротермальных флюидов в формировании кварцолитов Кейв (Lylalina et al., 2014; Macdonald et al., 2017).

Дополнительная информация о природе кварцолитов и механизмах их образования или преобразования может быть получена при детальном изучении флюидных включений. Для проведения термобарогеохимических исследований мы выбрали графитсодержащие внутригранитные кварцолиты участка Ровозеро (Западные Кейвы). Образцы для изучения были отобраны из крупной кварцевой линзы размером около 10 x 20 м, имеющей нечеткие диффузионные границы с окружающими окварцованными гранитами. Данные кварцолиты более чем на 90 об. % сложены кварцем. В качестве второстепенных выступают минералы,

типичные для вмещающих щелочных гранитов, — калиевый полевой шпат, рибекит и арфведсонит, а в аксессуарных количествах присутствуют галенит, касситерит, титанит и пироклор. Содержание сферолитов графита в кварцолитах Ровозера достигает 1–2 об. %. Проведенное ранее изучение данных сферолитов указывает на мантийный источник углерода и относительно низкотемпературные (~ 450 °С) условия кристаллизации графита (Fomina et al., 2019).

Для изучения включений были изготовлены двусторонне полированные пластинки толщиной 300 мкм. Поиск и классификация включений осуществлялись в проходящем и отраженном свете с помощью поляризационного микроскопа Olympus BX-53M.

Изучение фазового состава флюидных включений осуществлялось с помощью рамановской спектроскопии. Спектры комбинационного рассеяния (КР) были получены на спектрометре Horiba LabRAM HR 800 в Институте геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН (ИГМ СО РАН). Для возбуждения использовался лазер с длиной волны 532 нм и выходной мощностью 75 мВт. Регистрация проводилась с помощью CCD-детектора с рабочей температурой -69 °С, охлаждаемого по методу Пельтье. Для сбора рассеянного света использовался объектив 100х. Спектры были получены в диапазоне 100–4200 см⁻¹. Вариации времени накопления изменялись в ходе работы от наименьших (25 с/спектральное окно) до максимальных (400 с/спектральное окно) в зависимости от размера и глубины нахождения включения. При калибровке использовалась частота колебания кремния 520,7 см⁻¹. Анализ проводился при комнатной температуре.

Микротермометрические исследования включений проводились в ИГМ СО РАН с помощью микротермокамеры Linkam THMSG600, работающей в диапазоне температур от -180 °С до 600 °С. Охлаждение проводилось подачей потока азота. Погрешность измерения температуры составляла 0,1 °С. Контроль температуры проводился программным обеспечением Linksys 32. Визуальный контроль проводился с помощью микроскопа Olympus BX51.

В кварце из графитсодержащих кварцолитов расплавных включений обнаружено не было, однако выявлено большое количество флюидных включений (ФВ).

В редких случаях в центральных зонах кристаллов кварца установлены одиночные флюидные включения (рис. 1, *a*), не приуроченные к каким-либо трещинам, что указывает на первичную природу этих включений. Их размер достигает 50 мкм. Как правило, эти включения являются двухфазными и содержат газовый пузырь и жидкость. КР-спектроскопия первичных ФВ позволила установить, что жидкость повсеместно представлена водным раствором с группой характерных пиков в области 3000–3700 см⁻¹ (рис. 2, *b*). Измеренные $T_{эвт}$ указывают на то, что водный раствор соответствует практически чистой системе NaCl — H₂O. На основании температуры плавления последнего кристаллика соли была рассчитана соленость раствора, которая равна 7 мас. % экв. NaCl. Газовые пузыри содержат CH₄ (2917 см⁻¹), реже отмечены подчиненные количества H₂ (4156 см⁻¹) (рис. 2, *b*). Гомогенизация первичных включений происходит при температурах 160–175 °С. Следует отметить, что температура гомогенизации — это минимально возможная температура захвата (Рёддер, 1987).

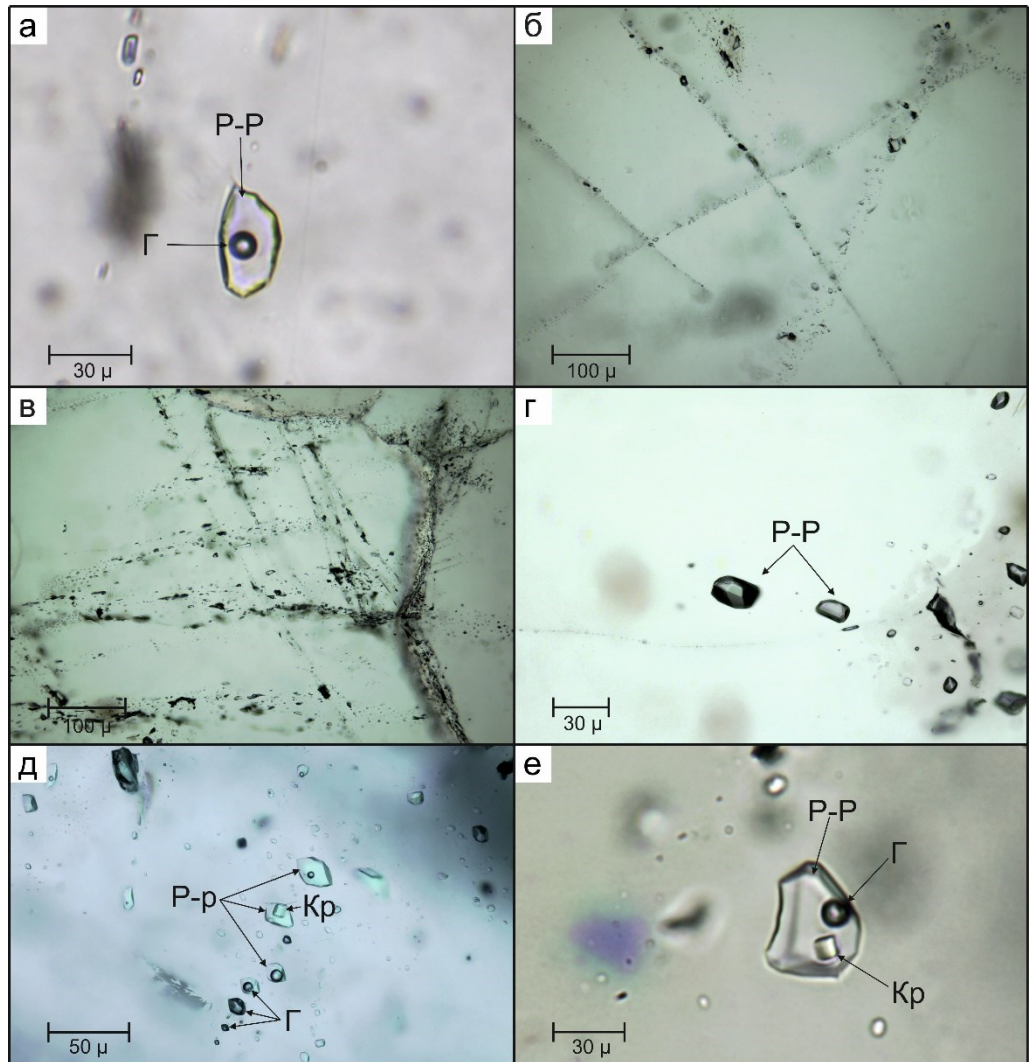


Рис. 1. Флюидные включения в кварце кварцолитов:
a — первичное двухфазное ФВ; *б, в* — цепочки вторичных ФВ, маркирующих трещины; *г* — однофазные вторичные ФВ, представленные водным раствором; *д* — цепочка вторичных ФВ гетерогенного захвата, в которой представлены одно-, двух- и трехфазные ФВ с различным соотношением фаз; *е* — трехфазное вторичное ФВ, представленное водным раствором, газовым пузырьком и кубическим кристаллом. P-P — раствор, Г — газ, Кр — кристалл

Fig. 1. Fluid inclusions (FI) in quartz from quartzolites:
a — primary biphasic FI; *б, в* — chains of secondary FI marking cracks; *г* — single-phase aqueous secondary FI; *д* — a chain of secondary FIs of heterogeneous trapping: single-, two- and three-phase FIs with different phase ratios; *е* — three-phase secondary FI represented by an aqueous solution, gas bubble, and a cubic crystal.
 P-P is solution, Г is gas, Кр is a crystal

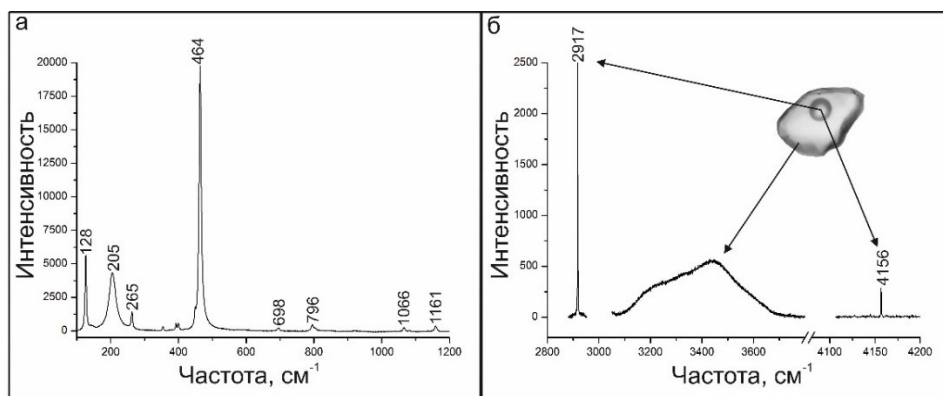


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния:
a — кварца; *б* — двух фаз (газ + жидкость) в первичном ФВ

Fig. 2. Raman spectra:
a — for quartz; *б* — for two phases (gas + liquid) in the primary FI

Вторичные включения представлены цепочками, маркирующими залеченные трещины в пределах отдельных зерен кварца (рис. 1, *б*, *в*). Размер вторичных ФВ варьирует от субмикронных до 40 мкм. В основном они имеют удлиненную округлую форму, однако также нередко встречаются ФВ неправильной формы или имеют форму отрицательных кристаллов кварца (рис. 1, *г*). Большое количество залеченных трещин, секущих друг друга, возможно, указывает на наличие нескольких генераций вторичных ФВ, однако установить количество генераций весьма проблематично. В пределах одной цепочки встречаются сразу несколько типов включений: одно-, двух- и трехфазные (рис. 1, *д*).

Однофазные включения представлены как газовыми включениями, так и включениями водного раствора. Подавляющее большинство вторичных ФВ являются двухфазными и содержат газовый пузырь и водный раствор. Трехфазные включения представлены газовым пузырем, водным раствором и кристаллом соли (рис. 1, *е*). Следует отметить, что присутствие кристаллика указывает на большую концентрацию солей в растворе. При этом нередко наблюдается разное соотношение фаз даже в пределах одного типа включений (рис. 1, *д*). Присутствие в одной цепочке включений с различным фазовым составом и разным наполнением указывает на гетерогенный захват (Реддер, 1987).

Для КР-исследований и микротермометрических экспериментов нами были отобраны группы газовой-жидких включений с кристаллами и без них, в которых визуально наблюдались сходные соотношения фаз. Пример фазовых переходов при микротермометрическом исследовании вторичного газовой-жидкого включения представлен на рис. 3.

Кубические кристаллы, присутствующие в некоторых двух- и трехфазных ФВ, спектров комбинационного рассеяния не имеют, что объясняется ионным типом связи. Согласно КР-спектрам жидкой фазы из этих включений установлено, что она представлена водным раствором различной солёности, на что указывает различная форма пика воды в области 3000–3700 см⁻¹ (Wang et al.,

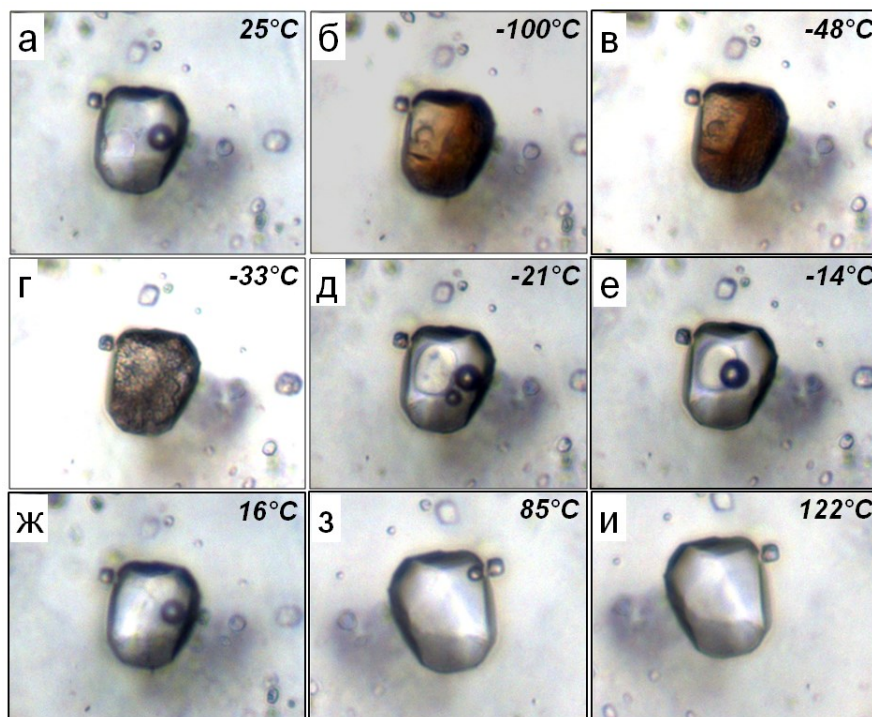


Рис. 3. Фазовые переходы при микротермометрическом исследовании вторичного газовой-жидкого включения:
a — ФВ при комнатной температуре; *б* — ФВ в состоянии полной заморозки; *в* — эвтектика; *г* — оттаивание льда; *д* — дальнейшее оттаивание; *е* — дальнейшее оттаивание, когда лед сформировал один кристаллик; *ж* — плавление последнего кристаллика; *з* — уменьшение газового пузыря во ФВ в процессе прогрева; *и* — гомогенизация

Fig. 3. Phase changes during a microthermometric experiment with a secondary gas-liquid fluid inclusion (FI):
a — FI at room temperature; *б* — FI in a full freeze condition; *в* — eutectic; *г* — ice crystal melting; *д* — ongoing melting of ice; *е* — formation of a single ice crystal; *ж* — melting of the last ice crystal; *з* — downsizing of a gas bubble in the FI during heating; *и* — homogenization

2013). В ходе микротермометрических экспериментов по методу (Борисенко, 1977) нами были определены температуры эвтектики ($T_{\text{эвт}}$), которые составили -39 и -48 °С. $T_{\text{эвт}} = -39$ °С характерна как для двух-, так и для трехфазных включений. С другой стороны, минимальная $T_{\text{эвт}}$, равная -48 °С, установлена исключительно для двухфазных включений. Различия температур эвтектики связаны с вариациями состава солей, растворенных в растворе. Наименьшая $T_{\text{эвт}}$ наиболее близка к таковой для системы $\text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ($T_{\text{эвт}} = -49,8$ °С). Полученные нами температурные оценки эвтектики для второй генерации вторичных ФВ занимают промежуточные положения между температурами эвтектик для чистых систем $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ ($T_{\text{эвт}} = -21,2$) и $\text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ($T_{\text{эвт}} = -49,8$ °С). На присутствие соли NaCl косвенно указывают состав первичных включений, габитус дочерних

кристаллов и температурные диапазоны существования этих фаз, а также результаты КР-спектроскопии. Таким образом, все генерации вторичных ФВ представлены водно-солевыми растворами трехкомпонентной системы $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ с различным соотношением солей из обеих указанных систем. Однако нельзя исключать присутствие подчиненных количеств других соединений с ионным типом связи, например, KCl , NaF и т. п. Во включениях с $T_{\text{эвт}} = -39^\circ\text{C}$ соленость не превышает 30 мас. % экв. NaCl или 46 мас. % экв. CaCl_2 . При $T_{\text{эвт}} = -48^\circ\text{C}$ соленость равняется 26 мас. % экв. NaCl или 41 мас. % экв. CaCl_2 .

Гомогенизация исследованных газовой-жидких включений происходила в жидкую фазу при температурах 110–295 °С. При этом отмечено, что температура гомогенизации заметно выше во включениях, содержащих более концентрированный водный раствор.

Рамановские спектры газового пузыря во всех типах вторичных ФВ характеризуются присутствием высокоинтенсивных линий в области 2917 см^{-1} , характеризующихся колебаниями в структуре молекулы CH_4 . В единичных случаях на КР-спектрах газовых пузырей наблюдается линия в области 4155 см^{-1} , что свидетельствует о наличии в них подчиненного количества H_2 в газовой смеси с метаном. Температура частичной гомогенизации в пузыре из двухфазного ФВ была зафиксирована при $-87,5^\circ\text{C}$, отвечает плотности CH_4 , равной $0,084\text{ г/см}^3$. Других газов помимо CH_4 и H_2 обнаружено не было.

Заключение

По результатам изучения флюидных включений в кварце графитсодержащих кварцолитов установлено, что кварц образовывался из метансодержащих низкоконцентрированных водных растворов при температурах не ниже 160°C . Отсутствие расплавных включений в кварце указывает на то, что данный этап минералообразования соответствовал наиболее поздним стадиям пегматитового процесса. Залечивание трещин и/или изменение кварцолитов происходило за счет воздействия водно-солевых растворов, которые в процессе изменялись от средне-низкотемпературных высококонцентрированных до низкотемпературных и менее концентрированных. При этом эти растворы содержали соли трехкомпонентной системы $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ и были обогащены метаном и в меньшей степени водородом. Таким образом, все этапы становления графитсодержащих кварцолитов Ровозера протекали в присутствии метана и, вероятно, без участия других углеродсодержащих газов.

Работа выполнена в рамках темы НИР ГИ КНЦ РАН № 0226-2019-0052 при поддержке РФФИ (проект № 18-35-00068).

Литература

Баянова Т. Б. Возраст реперных геологических комплексов Кольского региона и длительность процессов магматизма. СПб.: Наука, 2004. 174 с.

Бельков И. В., Батиева И. Д., Виноградова Г. В., Виноградов А. Н. Минерализация и флюидный режим контактных зон интрузий щелочных гранитов. Апатиты: Кол. фил. АН СССР, 1988. 109 с.

Борисенко А. С. Изучение солевого состава растворов газовой-жидких включений в минералах методом криометрии // Геология и геофизика. 1977. № 8. С. 16–27.

Геологический словарь: в 3 т. Т. 3. Р–Я / гл. ред. О. В. Петров. СПб.: ВСЕГЕИ, 2012. 440 с.

Rødder Э. Флюидные включения в минералах. Т. 1: Природа включений и методы их исследования. М.: Мир, 1987. 560 с.

Fomina E., Kozlov E., Lokhov K., Lokhova O., Bocharov V. Carbon Sources and the Graphitization of Carbonaceous Matter in Precambrian Rocks of the Keivy Terrane (Kola Peninsula, Russia) // *Minerals*. 2019. No. 9 (2). P. 94.

Lyalina L. M.; Zozulya D. R., Savchenko Y. E., Tarasov M. P., Selivanova E. A., Tarasova E. Fluorbritholite-(Y) and yttrialite-(Y) from silexites of the Keivy alkali granites, Kola Peninsula // *Geol. Ore Depos.* 2014. No. 56. P. 589–602.

Macdonald R., Bagiński B., Zozulya D. Differing responses of zircon, chevkinite-(Ce), monazite-(Ce) and fergusonite-(Y) to hydrothermal alteration: Evidence from the Keivy alkaline province, Kola Peninsula, Russia // *Mineral. Petrol.* 2017. No. 111. P. 523–545.

Mikhailova J. A., Pakhomovsky Y. A., Ivanyuk G. Y., Bazai A. V., Yakovenchuk V. N., Elizarova I. R., Kalashnikov A. O. REE mineralogy and geochemistry of the Western Keivy peralkaline granite massif, Kola Peninsula, Russia // *Ore Geology Reviews*. 2017. No. 82. P. 181–197.

Mitrofanov F. P., Zozulya D. R., Bayanova T. B., Levkovich N. V. The world's oldest anorogenic alkali granitic magmatism in the Keivy structure on the Baltic Shield // *Dokl. Earth Sci.* 2000. No. 374. P. 238–241.

Vetrin V. R., Rodionov N. V. Geology and geochronology of neoproterozoic anorogenic magmatism of the Keivy structure, Kola Peninsula // *Petrology*. 2009. No. 17. P. 537–557.

Wang X., Wenxuan H., Chou I. Raman spectroscopic characterization on the OH stretching bands in NaCl — Na₂CO₃ — Na₂SO₄ — CO₂ — H₂O systems: Implications for the measurement of chloride concentrations in fluids inclusions // *Journal of Geochemical Explorations*. 2013. No. 132. P. 111–119.

Zozulya D. R., Bayanova T. B., Eby G. N. Geology and Age of the Late Archean Keivy Alkaline Province, Northeastern Baltic Shield // *J. Geol.* 2005. No. 113. P. 601–608.

Сведения об авторах

Котов Алексей Андреевич

аспирант НГУ, инженер Института геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, kotov@igm.nsc.ru

Секисова Виктория Сергеевна

младший научный сотрудник Института геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН; ассистент кафедры ПГРМ НГУ, v_sekisova@igm.nsc.ru

Мокрушина Ольга Дмитриевна

младший научный сотрудник Геологического института ФИЦ КНЦ РАН, mokrushin@geoksc.apatity.ru

Козлов Евгений Николаевич

кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник Геологического института ФИЦ КНЦ РАН, kozlov_e.n@mail.ru

Фомина Екатерина Николаевна

младший научный сотрудник Геологического института ФИЦ КНЦ РАН, fomina_e.n@mail.ru

Kotov Alexey Andreevich

PhD Student of GGD NSU; Engineer of Sobolev Institute of Geology and Mineralogy of SB RAS, kotov@igm.nsc.ru

Sekisova Viktoria Sergeevna

Junior Researcher of Sobolev Institute of Geology and Mineralogy of SB RAS,
Teaching Assistant, GGD NSU, v_sekisova@igm.nsc.ru

Mokrushina Olga Dmitrievna

Junior Researcher, Geological Institute of FRC KSC RAS, mokrushin@geoksc.apatity.ru

Kozlov Evgeniy Nikolaevich

Researcher, Geological Institute of FRC KSC RAS, kozlov_e.n@mail.ru

Fomina Ekaterina Nikolaevna

Junior Researcher, Geological Institute of FRC KSC RAS, fomina_e.n@mail.ru

DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.6.020

УДК 622.765.061.25

Е. А. Красавцева^{1, 2}, А. А. Горячев²

¹ Лаборатория природоподобных технологий и техносферной безопасности
Арктики ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, Россия

² Институт проблем промышленной экологии Севера, Апатиты, Россия

ОБЗОР СПОСОБОВ ДЕПРЕССИИ ТАЛЬКА ПРИ ФЛОТАЦИИ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ РУД

Аннотация

Проблема флотации оталькованных руд актуальна в России и за рубежом. В силу природной гидрофобности тальк легко флотируется, снижая качество получаемого концентрата. Рассмотрены несколько способов селективного подавления талька при пенной флотации медно-никелевых руд. Отмечены механизмы сорбции депрессоров.

Ключевые слова:

сульфидные руды, депрессоры флотации, тальк, селективная адсорбция.

E. A. Krasavtseva^{1, 2}, A. A. Goryachev²

¹ Laboratory of Nature-Inspired Technologies and Environmental Safety of the Arctic
of FRC KSC RAS, Apatity, Russia

² Institute of North Industrial Ecology Problems of FRC KSC RAS, Apatity, Russia

REVIEW OF METHODS OF TALC DEPRESSION AT THE FLOTATION OF COPPER-NICKEL ORES

Abstract

The problem of flotation of milled ores is relevant in Russia and abroad. Due to its natural hydrophobicity, talc is easily floated, reducing the quality of the resulting concentrate. Several methods for the selective suppression of talc during foam flotation of copper-nickel ores are considered. The mechanisms of sorption of depressants are noted.

Keywords:

sulphide ores, flotation depressants, talc, selective adsorption.

Сплошные и вкрапленные сульфидные никелевые и медно-никелевые руды являются основным источником цветных и благородных металлов. Получение качественных сульфидных концентратов при их обогащении осложняется присутствием гидрофобных флотоактивных силикатов, в частности талька (Кузнецова и др., 2019). Тальк — наиболее распространённый гидрофобный минерал, встречающийся в медно-никелевых сульфидных рудах, а также в рудах,