

10. Tikhonov A.I., Tikhonov V.P., Mironova N.E., Ivanov A.F., Sandalov A.N. Estimation of the ecological state and prognosis of change of quality of underground waters by the isotope-hydrogeochemical method (on the example of Vurnarsk district of Chuvashiya Republic) / Sb. Dokl. 7th Inter. Congress of «EKVATEK-2006», cyast I. — M., 2006. — P. 222–223.

11. Tikhonov A.I., Chalov P.I., Sukhoparov A.I. The use of isotopes of uranium for the study of intercommunication of aquiferous horizons. // Vodn. resources. — 1986. — N 6. — P. 28–36.

12. Chalov P.I., Tuzova T.V., Tikhonov A.I. et al. Nonequilibrium uranium as indicator at the study of processes of forming and circulation of underground waters // Geochemistry. — 1979. — N 10. — P. 1499–1507.

ТЕХНИКА И ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 549.01:553.493.541 [571.53]

© Коллектив авторов, 2010

Азарнова Л.А., Темнов А.В., Чистякова Н.И., Наумова И.С. (ФГУП «ВИМС»)

КАЛИПИРОХЛОР ИЗ ЗОНЫ ОКИСЛЕНИЯ НИОБИЕВЫХ РУД БОЛЬШЕТАГНИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Большектагнинское месторождение ниобия — одно из наиболее крупных в России. Пироксоровое оруденение приурочено к карбонатно-силикатным породам, состоящим преимущественно из микроклина, биотита, карбонатов и апатита. Калипироксоров — один из наиболее редких минералов подгруппы пироксорова, обнаружен в окисленных рудах месторождения. Минерал обычно образует зональные кристаллы, наиболее крупные из которых сохраняют блоки первичного пироксорова. По составу калипироксоров Большектагнинского месторождения характеризуется низким суммарным количеством катионов группы А (0,27–0,28 ф.ед.), из которых 68–75 ат. % приходится на атомы К, а остальные катионы представлены Са и Sr. Содержание в калипироксоров катионов группы В по сравнению с первичным пироксоров практически не меняется.
Ключевые слова: калипироксоров, пироксоров, карбонатно-микроклиновые метасоматиты, карбонатиты, выветривание.

Bolshetagninskoe deposit is one of the Russia largest niobium deposits. At the deposit pyrochlore is abundant in metasomatic rocks that are predominantly consist of microcline, biotite, calcite, ankerite, apatite. Kalipyrochlore occurs in microcline weathered ore. Mineral grains are often zoning and contain fresh pyrochlore fragments. It has a large apparent A cation deficiency with A totals between 0,27–0,28. The main A cation is K (68–75 % of the A atoms), other cations are Ca and Sr. The B cations remain stable.
Key words: kalipyrochlore, pyrochlore, carbonate-microcline metasomatite, carbonatite, weathering.

Месторождения пироксоровых руд, приуроченные к карбонатитовым комплексам, являются основным сырьевым источником ниобия в мире. Наибольшее промышленное значение имеют коры выветривания карбонатитов (месторождения Бразилии). В России к крупным месторождениям пироксоровых руд в карбонатитовых комплексах и приуроченных к ним корам выветривания относятся Белозиминское, Большектагнинское, Томторское.

Обобщенная формула минералов группы пироксорова $A_{2-m}B_2O_6(O,OH,F)_{1-n}$. В подгруппе пироксорова кати-

оны группы В представлены $Nb+Ta > 2Ti$, $Nb > Ta$. По составу катионов группы А выделяются минеральные виды: пироксоров ($Ca+Na > 80$ ат.%), гатчеттолит (уранопироксоров), барио-, церио-, стронциопироксоровы, а также калипироксоров [5]. Последний относится к числу наиболее редко встречаемых видов пироксорова, и до настоящего времени был установлен только на ниобиевом месторождении латеритных кор выветривания карбонатитов массива Луеш (Lueshe), Демократическая Республика Конго, где он является главным рудным минералом [3, 6]. В связи с этим первая находка калипироксорова в рудах Большектагнинского месторождения, ставшего вторым известным в мире местонахождением этого редкого минерала, представляет большой интерес.

Целью настоящей работы является обсуждение первых результатов исследования состава, строения, особенностей локализации и условий образования калипироксорова Большектагнинского месторождения, а также его сопоставление с калипироксоров массива Луеш. Сведения о геологии и минералогии африканского месторождения взяты авторами из работы [6].

Большектагнинское месторождение приурочено к карбонатитовому комплексу одноименного массива ультраосновных щелочных пород и карбонатитов, расположенного на территории Иркутской области в предгорьях Саян и входящего в Зиминскую группу интрузий вендского возраста (680–640 млн. лет) [4]. Месторождение локализовано на северо-западе массива, в его строении принимают участие микроклиновые и биотитовые метасоматиты, ийолиты, апатит-эгириновые породы и карбонатиты [1].

Главной особенностью Большектагнинского месторождения является приуроченность богатого пироксорового оруденения (среднее содержание Nb_2O_5 в рудах — 1,0 %) к метасоматическим карбонатно-силикатным породам — карбонатитоидам (по классификации Е. М. Эпштейна). Среди рудоносных карбонатитоидов встречаются следующие разновидности: карбонат-микроклиновые (содержание карбонатов 15–20 %), карбонат-биотитовые (до 25 % прожилкового карбоната анкерит-доломитового ряда), существенно карбонатные (> 30 % карбонатов). Руды обычно содержат вкрапленность пирита и пирротина различной густоты вплоть до образования сульфидных линз мощностью до 5–10 м.

Последовательность смены породных комплексов в разрезе Большектагнинского месторождения (снизу вверх) представлена следующим образом: апатит-био-

титовые породы («слюдиты»), часто интенсивно карбонатизированные (содержат от 15 до 25–40 % карбонатов доломит-анкеритового ряда), через переходную зону микроклинит-слюдитовой брекчии сменяются доломит-анкерит-кальцит-микроклиновыми породами («микроклинитами»), окисленными на глубину от 20 до 80 м от поверхности (рис. 1). Такое строение рудной залежи является уникальным [1].

Находка в окисленных рудах Большешагнинского месторождения калипирохлора, известного только в латеритных корах массива Луеш, заставило авторов обратить более пристальное внимание на геологическое строение последнего. С Большешагнинским месторождением Луеш сближает высокое содержание микроклина в кальцитовых карбонатах (до 50 %) и приуроченность тонковкрапленного пирохлорового оруденения к микроклиновым и пироксеновым породам, тогда как в кальцитовых карбонатах пирохлор образует акцессорную минерализацию. Именно высокое содержание микроклина — источника катионов калия, обусловило широкое развитие калипирохлора как в латеритной коре выветривания массива Луеш [6], так и в зоне окисления микроклинитов Большешагнинского месторождения.

Микроклиниты из зоны окисления Большешагнинского месторождения отличаются от микроклинитов его более глубоких горизонтов практически полным выщелачиванием кальцита и анкерита (содержание карбонатов снижается с 15–20 до 0–5 %), замещением пирита аморфными гидроксидами железа, реже гетитом, ярозитом. В результате формируются пористые коричневые, рыжевато-бурые (с гидроксидами железа), желтоватые (с ярозитом), значительно реже серовато-буроватые породы, состоящие на 70–75 % из микроклина, а также содержащие апатит, гидроксиды, оксиды, сульфаты и фосфаты железа (рис. 2 а, б).

Первичный пирохлор Большешагнинского месторождения из микроклинитов и слюдитов, как и пирохлор других карбонатитовых комплексов, содержит в группе А катионы Са и Na при суммарном количестве катионов А 1,93–2,03 ф.ед. (рассчитано по данным [1]). Среди катионов группы А в пирохлоре Большешагнинского месторождения Са (1,128–1,155 ф.ед.) преобладает над Na (0,736–0,835 ф.ед.). Постоянно присутствует примесь Sr (0,021–0,034 ф.ед.). К, как и в первичных пирохлорах массива Луеш, не обнаружен (таблица).

В зоне окисления рудных микроклинитов первичный пирохлор либо гидратируется (из него выщелачиваются катионы Са и Na, и он переходит в пирохлор гидратированный с параметром элементарной ячейки $a=10,41\pm 0,01 \text{ \AA}$), либо минерал замещается калипирохлором с $a=10,54\pm 0,01 \text{ \AA}$. По-видимому, оба вида вторичного пирохлора развиты в зоне окисления в сопоставимом масштабе.

Особенности элементного состава и строения вторичных пирохлоров Большешагнинского месторождения изучены на микроанализаторе JXA-8100 (JEOL, Япония) в полированных шлифах окисленных микроклинитов (таблица).

Гидратированный пирохлор установлен в ассоциации с микроклином, гематитом, гетитом, апатитом, ферроколумбитом (рис. 3 а-в). Гидратация минерала сопровождалась снижением суммы количества катионов группы А с 2,03–1,93 до 1,77–0,85 ф. ед. (таблица). В группе катионов В наиболее гидратированных разновидностей наблюдается по сравнению с первичным пирохлором незначительное возрастание количества катионов железа (с 0,033 до 0,116 ф.ед.) и титана (с 0,171–0,317 до 0,415 ф.ед.) при снижении числа катионов ниобия (с 1,609–1,736 до 1,469 ф.ед.).

Калипирохлор выявлен в образце микроклинитов в ассоциации с ярозитом, баритом, фосфатами железа,

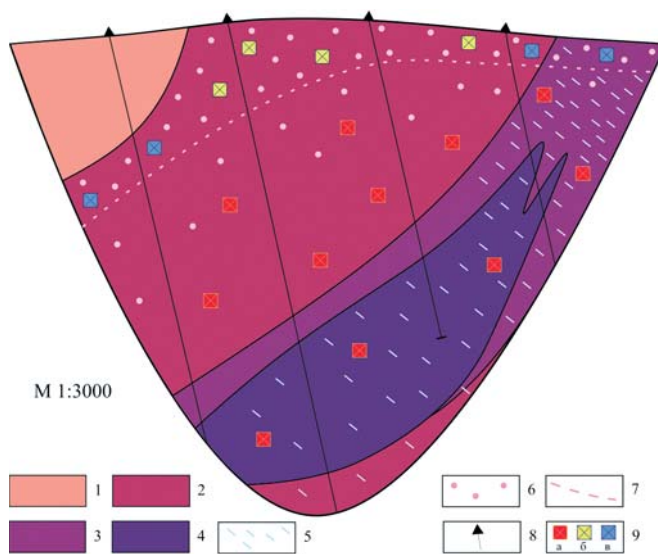


Рис. 1. Схема зональности рудной залежи Большешагнинского месторождения с локализацией калипирохлора (геологический разрез по разведочному профилю 7): 1 — нефелин-пироксеновые породы, 2 — «микроклиниты», 3 — микроклинит-слюдитовые брекчии, 4 — «слюдиты», 5 — зоны интенсивной карбонатизации, 6 — зона окисления, 7 — нижняя граница окисленных пород, 8 — геологоразведочные скважины, 9 — разновидности пирохлора: а — первичный, б — калиевый, в — гидратированный

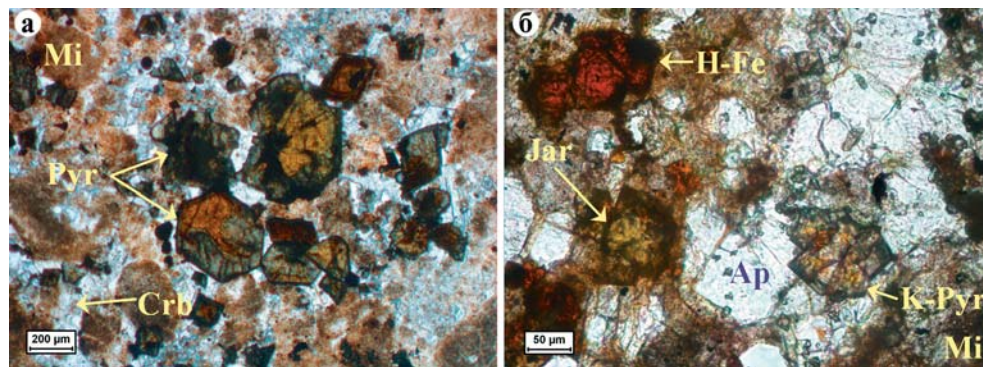


Рис. 2. Рудные микроклиниты Большешагнинского месторождения: а — неокисленные, б — окисленные (проходящий свет; фотографии Н.Н. Кривошекова, ФГУП «ВИМС»). Pyr — пирохлор, K-Pyr — калипирохлор, Mi — микроклин, Ap — апатит, Crb — карбонат, Jar — ярозит, H-Fe — рентгеноаморфные гидроксиды железа

апатитом, гетитом и ниобийсодержащим гематитом (рис. 2 б). Часть зерен калипироклора содержит включения ферроколумбита и блоки первичного пироклора (рис. 3 г-е).

По элементному составу калипироклор месторождения отличается от первичного и вторичного гидратированного пироклора значительным дефицитом количества катионов группы А, сумма которых составляет всего 0,267–0,284 ф.е., из них 68–75 ат.% приходится на атомы К, а остальные катионы представлены примесью Са и Sr. Зерна калипироклора часто зональные (рис. 3 е). Краевые и центральные части минерала различаются содержанием катионов групп А и В (таблица): для цен-

тральных частей характерно более низкое суммарное количество катионов группы А из-за относительно пониженного содержания катионов Са (0,029 ф.е. в центре и 0,046 ф.е. по периферии кристаллов), в составе группы В — более высокое содержание катионов ниобия (1,767 и 1,634 ф.е.) и железа (0,045 и 0,029 ф.е.), пониженное содержание катионов титана (0,188 и 0,337 ф.е.).

Более крупные кристаллы калипироклора Больше-тагнинского месторождения сохранили блоки первичного пироклора (рис. 2б, 3 г-д). По составу этот пироклор отличается от первичного пироклора из неокисленных рудотсутствием циркония среди катионов группы В, повы-

шенным содержанием катионов железа (0,060 по сравнению с 0,033 ф.е.), а также появлением в группе А незначительной примеси К (0,030 ф.е.) (таблица).

Сравнение составов калипироклора Больше-тагнинского месторождения и калипироклоров из латеритов массива Луеш показывает, что по составу катионов группы А последние отличаются присутствием в некоторых образцах примеси бария (0,002–0,03 ф.е.) и как более высоким числом суммы катионов (до 0,593 ф.е.) благодаря более высокому содержанию калия (до 0,451 ф.е.), так и более низким (0,150 ф.е.). По составу катионов группы В калипироклор Больше-тагнинского месторождения отличается от калипироклора Луеш несколько более низким содержанием ниобия (в калипироклоре Луеш оно составляет 1,803–1,878 ф.е.).

Полученные данные по составу и строению минеральных видов вторичного пироклора Больше-тагнинского месторождения, их минеральным ассоциациям, показывают, что гидратированный пироклор и калипироклор образовались в разных условиях выветривания.

Выветривание микроклинитов Больше-тагнинского месторождения проходит в умеренном климате. В таких условиях просачивающиеся поверхностные

Данные микрорентгеноспектрального анализа первичных (столбцы 8-10, по данным [1]) и вторичных (1-2 – калипироклор, К-Пх; 4-6 – гидратированный пироклор, Г-Пх) пироклоров Больше-тагнинского месторождения

Номер образца	К-Пх		Реликты первичного Пх	Г-Пх		Первичный Пх			
	центр	край		3	4	5	6	8	9
Ср. из n анализов	11	21	5	16	12	9			
		бт-56			бт-6		2-9	10-14	22-26
Na ₂ O	0,02	0,04	6,7	5,6	4,7	2,5	7,3	6,5	7
K ₂ O	2,9	2,8	0,4	-	-	-	-	-	-
CaO	0,5	0,8	15,9	17,8	14,2	8,8	18,4	18,1	17,1
TiO ₂	4,6	8,3	4,9	7,8	7,8	9,8	7,2	7,3	3,7
Fe ₂ O ₃	1,1	0,7	1,3	1,5	2,6	2,6	-	0,3	0,7
MnO	-	-	-	0,04	0,1	-	-	-	-
SrO	1,1	1,3	0,6	0,4	0,1	0,5	0,7	1,0	0,6
WO ₃	-	-	-	0,02	0,8	-	-	-	-
Nb ₂ O ₅	72,1	66,9	59,9	59,9	56,8	57,7	62	61	62,4
ZrO ₂	-	-	-	-	-	-	0,7	1,0	1,0
Ce ₂ O ₃	-	-	-	0,03	0,6	1,4	-	-	-
UO ₂	0,1	0,2	-	0,1	-	0,1	0,1	0,1	0,4
F	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	4,4	3,9	н. о.
всего	82,5	81,0	89,7	93,2	87,6	83,4	96,4	95,3	92,9

Формулы рассчитаны на сумму катионов в группе В 2,000 ф.е.

Группа А									
Na	0,002	0,004	0,817	0,637	0,539	0,273	0,830	0,736	0,835
K	0,201	0,190	0,030				0,020	0,028	0,030
Ca	0,028	0,044	1,074	1,118	0,900	0,531	1,155	1,132	1,128
Mn				0,002	0,005				
Sr	0,035	0,042	0,022	0,014	0,004	0,016	0,024	0,034	0,021
Ce				0,001	0,013	0,029	0,000	0,000	0,000
U				0,001			0,003	0,003	0,011
всего	0,267	0,281	1,943	1,771	1,456	0,849	2,032	1,933	2,025
Группа В									
Ti	0,187	0,338	0,233	0,344	0,347	0,415	0,317	0,320	0,171
Fe	0,044	0,030	0,061	0,066	0,116	0,110	0,000	0,013	0,033
Nb	1,769	1,633	1,706	1,587	1,519	1,469	1,642	1,609	1,736
W					0,012				
всего	2,000	2,000	2,000	1,999	1,999	2,000	1,959	1,942	1,940
всего О	5,033	4,991	6,342	6,209	5,901	5,401	6,435	6,360	6,447
F							0,815	0,720	

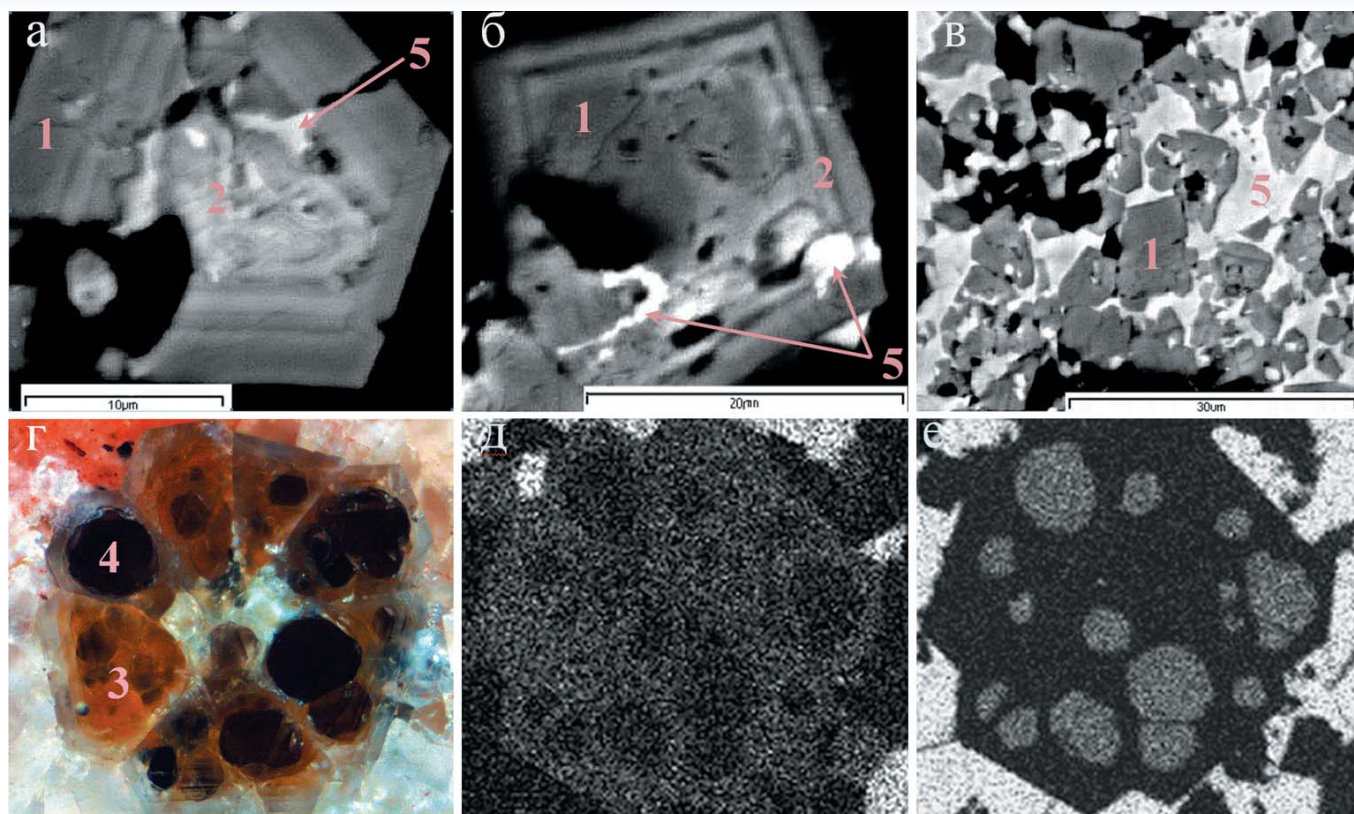


Рис. 3. Вторичные пирохлоры Большетажнинского месторождения. Изображение в обратно рассеянных электронах зонального кристалла первичного пирохлора, выщелоченного в центральной части (а) и с периферии (б), в ассоциации с ферроколумбитом (в). Изображение в отраженном свете с включенным анализатором сростка кристаллов калипирохлора с блоками первичного пирохлора — г (фото Н. Н. Кривошекова, размер сростка в поперечнике 120 мкм); то же, в характеристическом рентгеновском излучении калия (д) и кальция (е); 1 — первичный (слабо гидратированный) пирохлор, 2 — гидратированный пирохлор, 3 — калипирохлор, 4 — первичный пирохлор, 5 — ферроколумбит

воды обладают слабощелочной или слабокислой реакцией и процессы преобразования пирохлора сводятся преимущественно к его выщелачиванию, гидратации [2], что и приводит к образованию вторичного гидратированного пирохлора с суммой катионов в группе А 0,83 ф.ед. Однако для образования калипирохлора, проходящего путем катионного обмена [3, 6], необходима кислая среда минералообразования, характерная для латеритного профиля выветривания. На Большетажнинском месторождении такая среда возникает, когда окислению подвергаются микроклиниты со сравнительно высоким, вероятно, не менее 10–15 %, содержанием пирита. Процессы окисления и растворения сульфидов обуславливают дополнительное выделение тепла и возрастание кислотности дренирующих вод. В результате формируется ассоциация минералов, типоморфная [3] для процессов выветривания карбонатитовых комплексов в жарком, а не умеренном климате: ярозит, барит, фосфаты железа и калипирохлор.

Таким образом, в зоне окисления Большетажнинского месторождения существуют две обстановки гипергенного минералообразования, обусловленные климатическим фактором и содержанием пирита в выветриваемых микроклинитах. При низком содержании пирита процессы выветривания протекают в соответствии с условиями умеренного климата района месторождения, при высоком — на ка-

кое-то время сближаются с латеритным типом выветривания. В первом случае формируются в разной степени выщелоченные, гидратированные, вторичные пирохлоры. Во втором случае на месте первичного пирохлора кристаллизуется калипирохлор, источником катионов калия для которого является микроклин. Так как в разрезе месторождения наблюдается в разной степени выдержанное чередование микроклинитов с низким и высоким содержанием пирита, то в зоне окисления гидратированный пирохлор и калипирохлор распределяются крайне неравномерно, что подтверждают и результаты прямых наблюдений.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Большетажнинское месторождение ниобия* / Л.К. Пожарицкая, Б.Т. Вейс, Т.Д. Квитко и др. // *Современные проблемы сырьевой базы редких металлов России (1956–2006)*. // *Минеральное сырье*. № 18. — М.: ВИМС, 2006. С. 119–135.
2. *Лапин А.В.* Редкометалльные месторождения кор выветривания карбонатитов. / *Дисс. в виде науч. докл.* — М., 1995.
3. *Лапин А.В., Куликова И.М.* Процессы изменения пирохлора и их продукты в корях выветривания карбонатитов // *ЗВМО*. — 1989. — Ч. 118. — Вып. 1. — С. 41–49.
4. *Фролов А.А., Белов С.В.* Комплексные карбонатитовые месторождения Зиминского рудного района // *Геология рудных месторождений*. — 1999. — Т. 41. — № 2. — С. 109–130.
5. *Hogarth D.D.* Classification and nomenclature of the pyrochlore group // *Am. Mineral.* — 1977. — V. 32. — P. 415–420.
6. *Wall F., Williams C.T., Wolley A.R.* Pyrochlore from weathered carbonatite at Lueshe, Zaire // *Min. Magazine*. — 1996. — V. 60. — P. 731–750.