

На правах рукописи

Докучиц Эмилия Юрьевна

**МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОРОД
ЧАРОИТОВОГО КОМПЛЕКСА МУРУНСКОГО МАССИВА**

25.00.09 - Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание ученой степени кандидата
геолого-минералогических наук

Иркутск

2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте геохимии им. А. П. Виноградова Сибирского отделения Российской Академии наук (ИГХ СО РАН)

Научный руководитель:

Владыкин Николай Васильевич

доктор геолого-минералогических наук, зав. лаборатории геохимии щелочных пород

Официальные оппоненты:

- 1. Иванов Алексей Викторович**, доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник, ИЗК СО РАН (г. Иркутск)
- 2. Рипп Герман Самуилович**, кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник, ГИН СО РАН (г. Улан-Удэ)

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук (ИГЕМ РАН), г. Москва

Защита состоится 26 декабря 2016 г. В 10:00 часов на заседании диссертационного совета Д003.059.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН по адресу: 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1а.

Факс: (3952) 42-70-50.

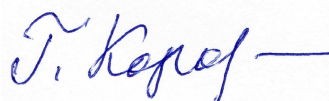
E-mail: korol@igc.irk.ru

Сайт: <http://www.igc.irk.ru>

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте (<http://www.igc.irk.ru>) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук.

Автореферат разослан «___» _____ 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
Кандидат геолого-минералогических наук



Королева Г.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследований

Мурунский массив является уникальным представителем ультракалиевых щелочных пород. Это крупнейший массив с калиевой агпаитностью, с чем и связаны необычные породы и руды в этом массиве. Одним из наиболее интересных полезных ископаемых Мурунского массива является чароит.

Чароит давно используется как поделочный камень и вызывает интерес исследователей, благодаря большому разнообразию текстурно-структурных характеристик, однако, он изучен недостаточно. В литературе мало анализов чароитовых пород и минералов чароитовых пород. Чароитовые породы известны уже более сорока лет, однако еще нигде в мире больше чароит не найден. Это связано так же с уникальностью химизма самого массива и произошедших процессов образования пород. В настоящее время все еще существуют различные точки зрения на генезис этого минерала. Ранее исследователи считали чароит минералом метасоматического происхождения по кварцевым песчаникам вмещающих пород. Однако в чароитовых породах не выражена метасоматическая зональность, и чтобы они образовались по кварциту ($95\% \text{SiO}_2$), все компоненты необходимо привнести. В настоящее время наиболее достоверно говорить о генезисе чароитовых пород возможно используя и термобарогеохимические методы. Первые данные о расплавных включениях в чароитовых и родственных им карбонатитовых образованиях, показали высокие начальные температуры их кристаллизации, от 750°C [Владыкин и др., 1994; Воробьев и др., 1983].

В настоящее время во многих минералах сложного состава открыты новые физические свойства, которые используются в современной технике (например, абсорбционные и др.). Для этого необходимы детальные исследования минералов чароитовых пород. Чароит с его сложной структурой в этом отношении тоже перспективный объект.

Кроме того, чароитовые породы образовались совместно с карбонатитами и содержат много полезных редкометалльных компонентов ($\text{TR}_2\text{O}_3 > 0.5\%$). В этом аспекте геохимия чароитовых пород совсем не изучалась.

Цель и задачи исследований:

Детальные исследования химического состава и геохимических особенностей чароитовых пород и вопросы их происхождения.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- 1) Определение вариаций составов чароитовых пород и слагающих их минералов;
- 2) Выявление петрохимических особенностей чароитовых пород и минералов чароитовых пород с помощью диаграмм парных и тройных корреляций порообразующих элементов в процессе дифференциации этих пород;
- 3) Геохимические особенности поведения редких элементов и их накопление в конечных продуктах при дифференциации пород;
- 4) Решение генетической проблемы образования чароитовых пород с помощью изучения их особенностей образования и термобарогеохимических исследований;

Объект исследования - чароитовые породы Мурунского ультракалиевого щелочного массива северо-западной части Алданского щита.

Методы исследования. Для анализов были взяты, как образцы чароитовых пород, так и образцы самого чароита, а также различных минералов чароитовых пород,

- уникальных (тинаксит, франкаменит, К-арфведсонит), редких (агреллит, юкспорит, токкоит) и др.

Для исследований использовались аналитические ресурсы Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (ICP-MS, РФА, спектральные методы анализа, рентгеноструктурный анализ и др.) Пробоподготовка проводилась по известной геохимической методике обработки проб (дробление, квартование, истирание, промывка больших проб до 20 кг на концентрационном столе для получения шлиховых концентратов). Полученные шлихи разделялись в тяжелых жидкостях (бромформ, клеричи) и на электромагнитных сепараторах СИМ-1 и Ролик.

Методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) определялось содержание редких и рассеянных элементов. Метод позволяет проводить определение почти всех элементов периодической системы в одной пробе. *Методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА)* определялся химический состав пород чароитового комплекса. *Химическим силикатным анализом* определялся состав минералов. Температура выделения воды определялась *термическим методом* на дериватографе.

Фактический материал. Для выполнения исследования автором использовались каменные материалы музея щелочных пород, собранные научным руководителем диссертационной работы д.г.-м.н. Н.В. Владыкиным в ходе полевых работ в 1980-2015 годах.

В исследованиях было задействовано более 200 проб чароитовых пород, из которых извлекались слагающие их минералы. Просмотрено более 200 шлифов. Выполнено более 300 химических анализов пород и минералов, определены концентрации в породах и минералах редких элементов. Более 10 образцов различных чароитовых пород исследовались термобарогеохимическим методом.

Научная новизна. Впервые получен большой объем надежных аналитических данных по уникальным чароитовым породам и слагающим их минералам. Выполнено 49 силикатных анализов чароитовых пород, 63 анализа различных чароитов и редких минералов, впервые были получены данные по редким элементам в чароитах и редких минералах чароитовых пород (38 образцов). Впервые получены данные по физическим свойствам этих минералов (термограммы). На основе парных и тройных корреляционных диаграмм выявлены особенности кристаллизации этих пород в процессе дифференциации. Построены треугольные диаграммы парагенезисов минералов в чароитовых породах. Совместно с А.А. Боровиковым проводились термобарогеохимические исследования минералов чароитовых пород, на основе которых был обоснован их магматический генезис. Данная работа представляет собой комплексное исследование минералов чароитовых пород.

Практическое значение. Получены новые данные по составу и геохимии пород и минералов и их генезисе, на основе которых возможно обоснование критериев поисков этого ценного камнесамоцветного сырья. В чароитовых породах выявлены высокие, близкие к рудным, содержания редкоземельных элементов, которые могут представлять промышленный интерес

Основные защищаемые положения

1. Чароитовые породы по химическому составу аналогичны сиенитам с высокими (до 20%) содержаниями СаО и повышенными (первые проценты) Ва и Sr. В разных участках месторождения наблюдаются вариации составов пород, связанных с различными Р-Т условиями их кристаллизации, а средний состав приближается к составу закаленных (микрозернистых) чароитовых пород. Тренды составов

петрогенных элементов чароитовых пород свидетельствуют об их кристаллизации из единого расплав-флюида.

2. Поведение редких элементов в чароитовых породах аналогично поведению этих элементов в других породах чароитового комплекса (карбонатитах и силикатных породах), что подтверждает их единое генетическое происхождение. Вариации содержания редких элементов в чароитовых породах различного минерального состава, образовавшихся в разных Р-Т условиях незначительны, а их средние содержания отвечают закаленным чароитовым породам.

3. Чароитовые породы образовались из силикатно-карбонатного расплав-флюида, остаточного от кристаллизации пород массива, при его расслоении на силикатную составляющую (микроклиниты и микроклин-пироксеновые породы) и карбонатно-силикатную. Последняя разделяется снова на силикатную-чароитовую и карбонатную-карбонатитовую составляющие. Изотопные данные свидетельствуют об обогащенном мантийном источнике EM-1, с возрастом 3.2 млрд. лет, из которого выплавлялась первичная магма Мурунского массива [Владыкин, 2006].

Публикации и апробация работы

Результаты диссертационной работы были опубликованы в 4 журнальных статьях и 7 тезисах докладов конференций.

Отдельные разделы диссертации докладывались на Российских и международных научных конференциях. Среди них: 30th International Conference on "Ore Potential of Alkaline, Kimberlite and Carbonatite Magmatism" 29 sept. – 02 oct. 2014 г., Antalya, Turkey, (устный доклад); XXXI Конференция «Рудный потенциал щелочного, кимберлитового и карбонатитового магматизма», 7 октября 2014 г., Москва, (устный доклад); XXXII Международная конференция "Щелочной магматизм Земли и связанные с ним месторождения стратегических металлов" 7-14 августа 2015 г., г. Апатиты, (устный доклад); Конференция молодых ученых «Современные проблемы геохимии-2013», 23-28 сентября 2013 г., (устный доклад) Доклад выбран для печати в журнале «Вестник ИрГТУ»; Конференция молодых ученых «Современные проблемы геохимии-2015» 21-26 сентября, (устный доклад); Всероссийская научно-техническая конференция «Геонауки-60». Актуальные проблемы геологии, планетологии и геоэкологии». ИрГТУ, институт недропользования. Иркутск, 2012, (устный доклад); Всероссийская научно-техническая конференция с международным участием «Геонауки-2013: актуальные проблемы изучения недр». НИИрГТУ, институт недропользования. Иркутск, 9-12 апреля, 2013 г., (устный доклад).

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, 5 глав и заключения. Общий объем - 134 страницы, включая 80 рисунков, 18 таблиц и список литературы из 78 наименований.

Благодарности

Работа выполнена в лаборатории геохимии щелочных пород Института геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН под руководством д. г-м. н. Н.В. Владыкина, которому автор выражает глубокую признательность за руководство работой и полезные комментарии во время написания диссертации, а так же возможность работать с образцами, привезенными им во время полевых работ. Отдельную благодарность за выполненные анализы автор выражает аналитикам Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, и отдельно Митрофановой А.Ю., Зарубиной О.В., Ожогойной Т.В. и Погудиной Г.А. и др. В процессе написания работа неоднократно обсуждалась с сотрудниками лаборатории 18.3.

Глава 1. История изучения и геологическое строение Мурунского массива

Мурунский массив был открыт в 1948-1949 годах геологом ВСЕГЕИ В.Г. Дитмаром. Он определил чароитовые породы, как куммингтонитовые сланцы. С 1958 по 1964 г. на Мурунском массиве разведку U-месторождения проводили ВСЕГЕИ и Сосновская экспедиция. В последние годы этих работ геолог Ю.Г. Рогов отобрал образец чароитовых пород и передал его на изучение минералогу Сосновской экспедиции В.П. Роговой. В этом образце она обнаружила новый Ti-силикат, который назвала тинакситом [Рогов и др., 1965], а чароит был определен как канасит. В.П. Рогова продолжала изучать образец и доказала, что «канасит» является новым минералом, который она назвала чароитом.

Минерал под названием «чароит» был утвержден КНМ ММА в 1977 г. В период с 1974 по 1977 г. Чарской партией экспедиции №123 под руководством Ю.А. Алексеева было открыто несколько участков месторождения чароита. [Владыкин и др., 1983].

В первой главе рассмотрена история открытия чароита, геологическое положение Мурунского массива и чароитовых пород, описаны участки выходов пород с описанием особенностей породы каждого конкретного участка. В настоящей работе изучались породы Маломурунского выхода Мурунского массива. Геологическая схема его строения приведена на рис. 1.

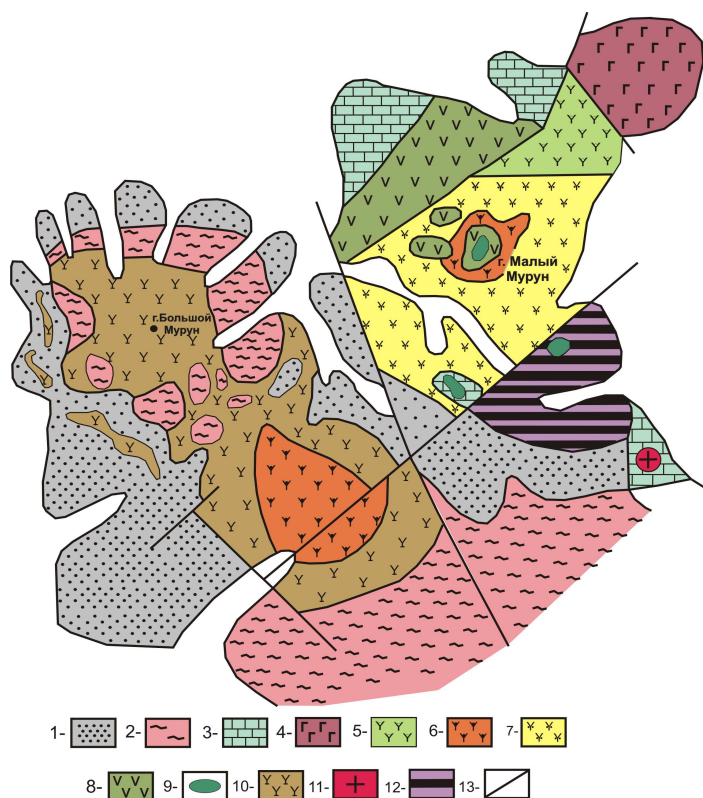


Рис.1 Геологическая схема Мурунского массива [Владыкин, 2000]

Вмещающие породы (1-3) 1 - протерозойские кварцевые песчаники, 2 - архейские гранитогнейсы, 3 - доломиты. Интрузивные породы (4-12): 4 - расслоенный комплекс биотит-пироксенитов, 5 - псевдолейцитовые сиениты, 6 - нефелиновые сиениты, 7 - щелочные сиениты, 8 - эффузивный комплекс лейцитовых фонолитов, лейцитовых лампроитов, 9 - эгириниты, 10 - щелочные и кварцевые сиениты, 11 - щелочные граниты, 12 - породы чароитового комплекса, 13 - разрывные нарушения.

В схеме магматизма массива выделено четыре фазы формирования: ранняя фаза сложена ультраосновными породами (большой частью Vt-пироксенитами), главная фаза сложена лейцитовыми и щелочными сиенитами, вулканическая – лавами и туфобрекчиями лейцитовых фонолитов и лампроитов, а поздняя фаза представляет собой расслоенный комплекс силикатно-карбонатных пород (микроклиниты, пироксен-микроклиновые породы, карбонатитовые и чароитовые породы) - остаточный дифференциат от кристаллизации пород массива.

С каждой фазой массива связаны свои полезные ископаемые. Так, с ранней фазой связано апатитовое месторождение в биотитовых пироксенитах. Одна из фаций главной

фазы - псевдолейцитовые сиениты (сынныриты), которые являются рудой на K-Al-Si сырье, и образуют третье в мире подобное месторождение. Лейкократовые ультракалийевые псевдолейцитовые эффузивы могут быть использованы в керамической промышленности. С карбонатитами связаны Ba-Sr сырье в карбонатной форме, самоцвет чароит (в чароитовых породах) и К-рихтерит-асбест (приконтактовые скарны по доломитам).

Глава 2. Химический состав чароитовых пород

В этой главе подробно описана причина значительных вариаций составов чароитовых пород в разных участках их образования. Приведена таблица химического состава 49 образцов чароитовых пород.

Основными элементами чароитовых пород являются Si, Ca, K, Na, Al, Fe и вода. В меньших количествах имеются Ti, Mn, Ba, Sr, F. Наблюдаются следующие вариации составов чароитовых пород: SiO_2 – 53-68 %, TiO_2 – 0,1-2,4 %, Al_2O_3 – 0,1-4,5 %, $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{FeO}$ – 0,3-12,9 %, MnO – 0,1-0,8 %, MgO – 0,1-0,6 %, CaO – 7,2-30,5 %, Na_2O – 1,7-3,7 %, K_2O – 2,7-11,2 %, H_2O – 1,5-6,5 %.

Как видно из классификационной диаграммы $\text{SiO}_2-(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ (рис. 2), по химическому составу чароитовые породы близки к щелочным сиенитам, но отличаются от них намного более высокими содержаниями Ca, Ba, Sr и H_2O . Составы исследованных чароитовых пород укладываются в границы магматических пород среднего состава. Все породы располагаются в поле типично щелочных и субщелочных образований. В зависимости от состава расплав-флюида в различных участках месторождения наблюдаются широкие вариации присутствия различных минералов. Содержание чароита в этих участках – от 95 до 20%.

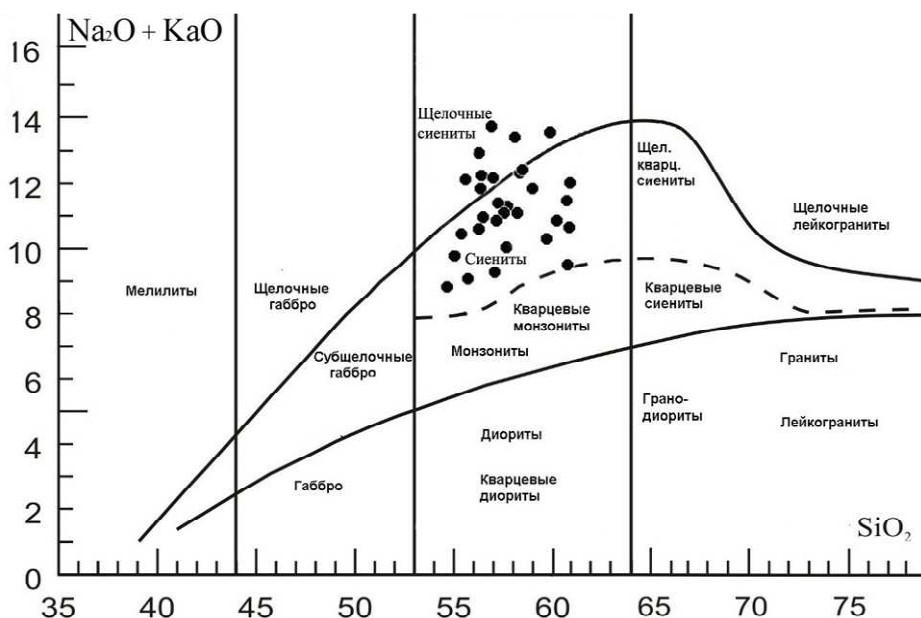


Рис. 2
Классификационная диаграмма $\text{SiO}_2-(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ для чароитовых пород

Петрохимические диаграммы двойных и тройных корреляций петрогенных элементов (рис. 3 и 4) показывают тренды составов для всех пород комплекса [Владыкин, 2009; Владыкин, Царук, 2000]. Как видно из графиков парных и тройных корреляций петрогенных элементов для всех пород массива наблюдается единый тренд составов, от ультраосновных до гранитов, что свидетельствует о гомодромности пород комплекса.

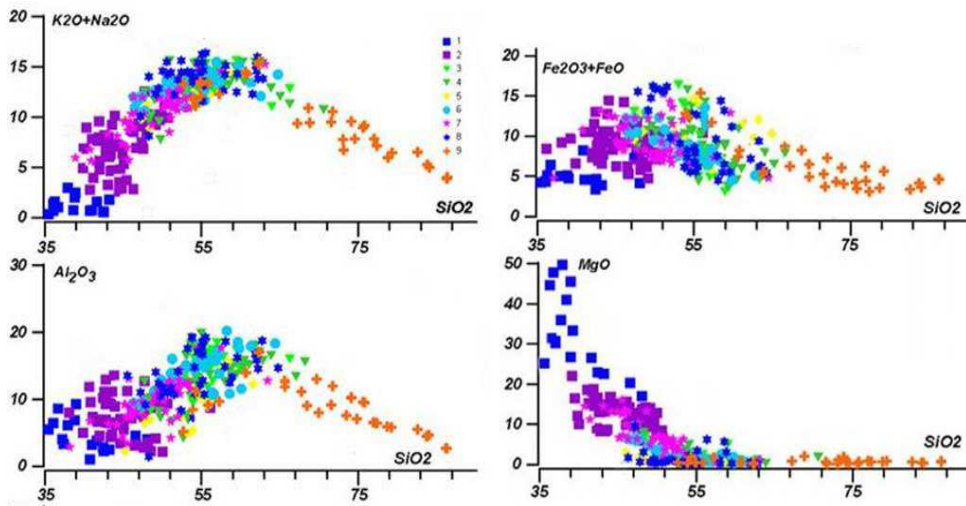


Рис. 3. Графики парных корреляций оксидов петрогенных элементов пород Мурунского массива (в вес. %)

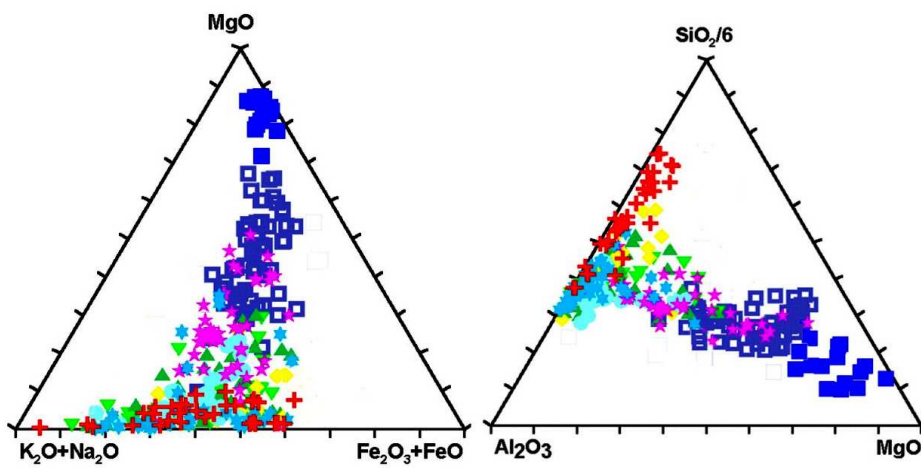


Рис. 4. Графики тройных корреляций оксидов петрогенных элементов различных пород Мурунского массива.

На рис. 5 представлены графики парных корреляций петрогенных и редких элементов чароитовых пород. Наблюдаются прямые корреляции между TiO_2 и MnO , MgO и $Fe_{сум}$ (Fe_2O_3+FeO), K и Rb и обратные корреляции между Na_2O+K_2O и CaO , Na_2O и K_2O , Na_2O и CaO .

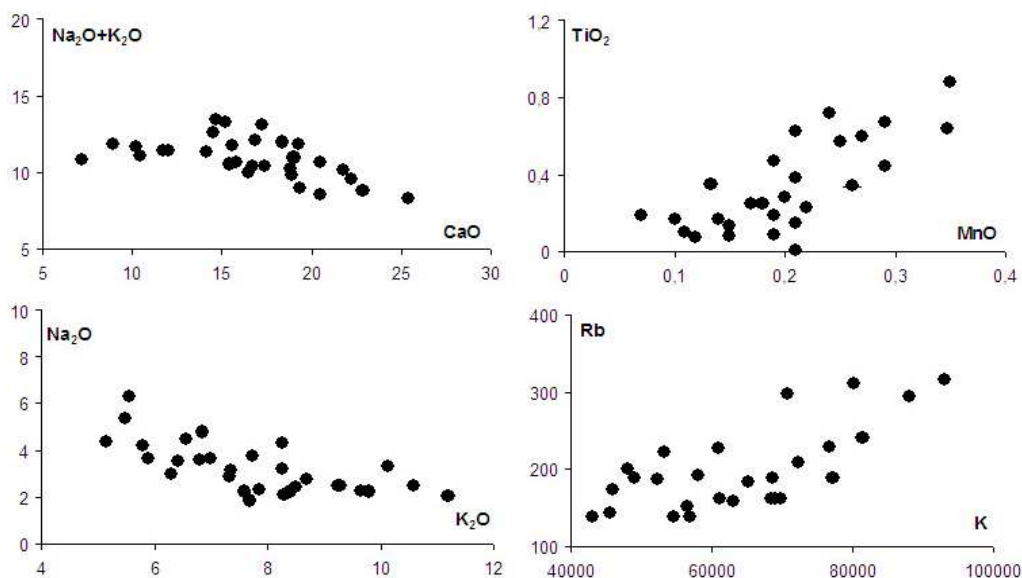


Рис. 5. Графики парных корреляций петрогенных элементов чароитовых пород

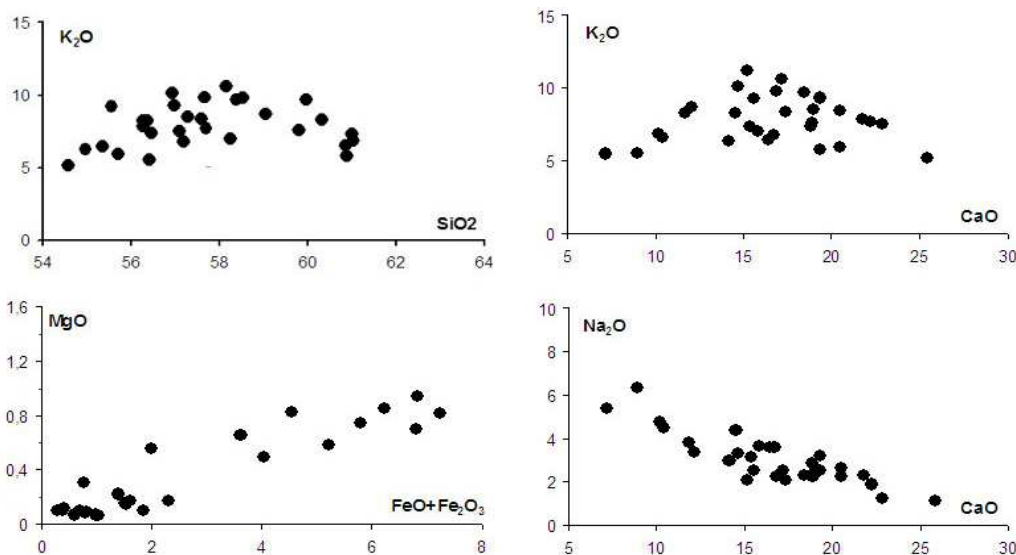


Рис. 5
(продолжение)

Эти корреляции свидетельствуют о кристаллизации различных типов чароитовых пород из единого расплав-флюида. Некоторый разброс точек на графиках связан с вариациями содержаний различных слагающих чароитовые породы минералов. Необычным отличием чароитовых пород от других пород комплекса является содержание в них SrO, достигающее до 2 % и BaO, достигающее до 3%. Эти элементы реализуются в чароите, который является основным минералом чароитовых пород. Значительные вариации SiO₂ и CaO в чароитовых породах, связаны с дисперсией этих элементов в различных участках. Присутствие воды в составе чароитовых пород реализуется, главным образом, в самом чароите, и в меньшей степени - во франкамените и федорите. Вариации содержания Ti в породе связаны с различными содержаниями в них тинаксита.

Одной из главных особенностей чароитовых пород, в отличие от других, является очень высокий коэффициент агпаитности, с чем связана кристаллизация большого количества минеральных фаз.

Глава 3. Минералого-петрографические и петрохимические особенности чароитовых пород Мурунского массива

В третьей главе описана общая характеристика пород, рассмотрены минералы чароитовых пород, в том числе редкие и уникальные минеральные находки. Минеральный состав чароитовых пород невыдержанный, с переменным количеством породообразующих минералов, главными из которых являются чароит (20–90%), полевые шпаты, пироксен, кварц, тинаксит, кальцит. Из-за быстрой кристаллизации пироксен и тинаксит часто образуют солнцевидные сферолитовые обособления. Кроме этих минералов в чароитовых породах встречаются и довольно экзотические минералы K, Na, Ca, Si и воды, которые могут быть как породообразующими (часто ранние вкрапленники), так и второстепенными. Это пектолит, K-арфведсонит, франкаменит, апофиллит, федорит, мизерит, агреллит. В числе аксессуарных установлены эканит, апатит, группа сульфидных минералов (галенит, халькопирит, сфалерит, пирротин, халькозин), K-титанаты (джерфишерит и др.) и самородные элементы и интерметаллиды [Владыкин и др., 1983; Докучиц, 2014; Добровольская и др., 1981, 1982, 1985] Все породообразующие минералы чароитовых пород имеют довольно разнообразные соотношения главных элементов: K, Na, Ca, Si и H₂O.

Различные парагенезисы этих минералов в разных участках проявления

чароитовых пород, вероятно, связаны с некоторыми разными P-T условиями их кристаллизации. В зависимости от состава отделившейся чароитсодержащей жидкости ее кристаллизация в разных участках начинается с разных минералов.

Парагенезисы минералов чароитовых пород показаны на рис. 6. Выделено три минеральных парагенезиса чароитовых пород. По времени кристаллизации в начале образуется парагенезис «А» или «Б», которые как основная масса обтекаются парагенезисом «В». В парагенезисе «А» совместно кристаллизуются федорит, пектолит и апофиллит. Следующий парагенезис ранних минералов «Б» представлен крупными выделениями К-арфведсонита, франкаменита и крупными кристаллами раннего тинаксита. Далее происходит спонтанная быстрая кристаллизация основной массы - позднего парагенезиса «В», состоящего главным образом из чароита с кальцитом, а также из тинаксита и эгирин-диопсида, притом последние часто отщепляются в виде капель, при раскристаллизации давая сферолитовые образования. [Докучиц, Владыкин, 2016].

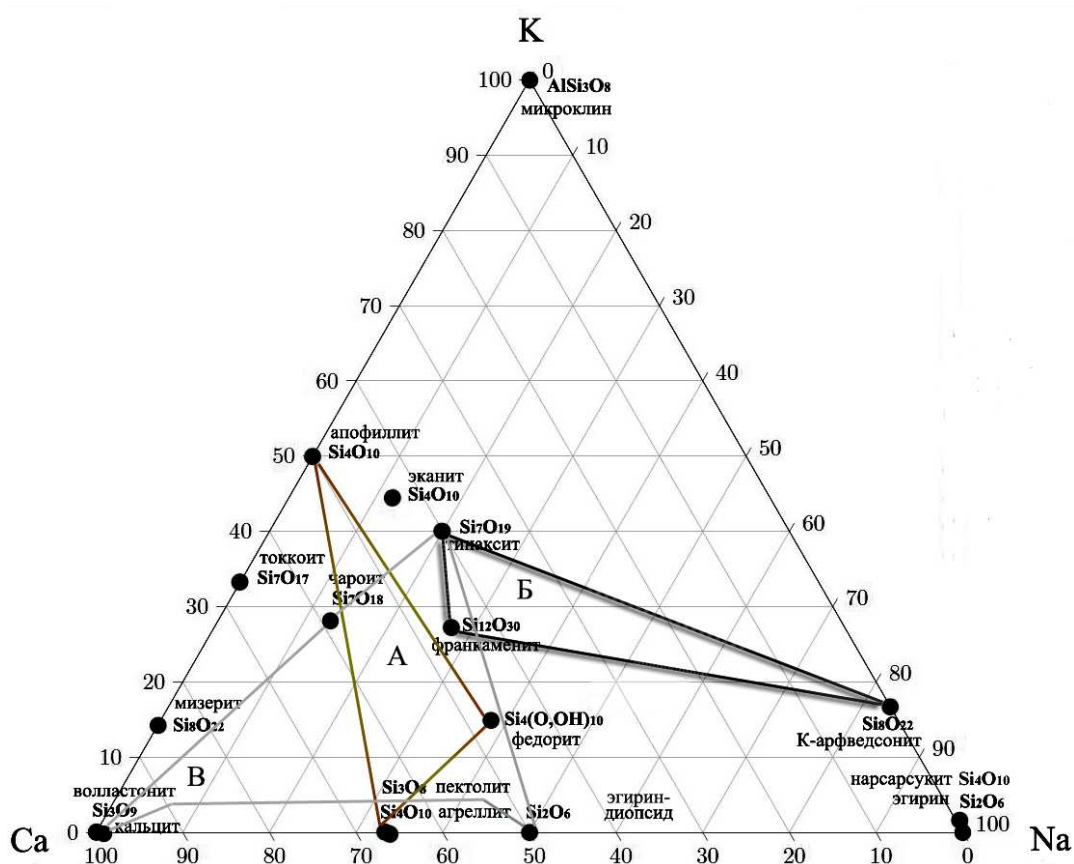


Рис. 6
Треугольная
диаграмма
составов
минералов
чароитовых
пород

Кристаллизация некоторых других минералов – мизерита, токкоита, волластонита и агреллита – наблюдается только в некоторых редких телах чароитовых пород, природа которых пока не совсем ясна.

Чароит - один из наиболее интересных минералов, обнаруженных в Мурунском массиве. Это водный силикат Ca, K, Na, Ba и Sr. Он установлен в виде отдельных жильных и шпировых тел до нескольких метров мощностью и более десятка метров в длину. В целом имеется уникальное месторождение чароитовых пород с крупными запасами. В чароитовых породах, помимо самого чароита, открыто множество других уникальных минералов – тинаксит, франкаменит и др., некоторые из них образуют крупные выделения, что придает породе особые декоративные свойства. Кроме того, многие минералы чароитовых пород очень редки.

Соотношение главных породообразующих элементов в различных минералах чароитовых пород показано на рис. 7, а соотношение теоретических составов этих минералов с различными кремнекислородными радикалами показано на рис. 8.

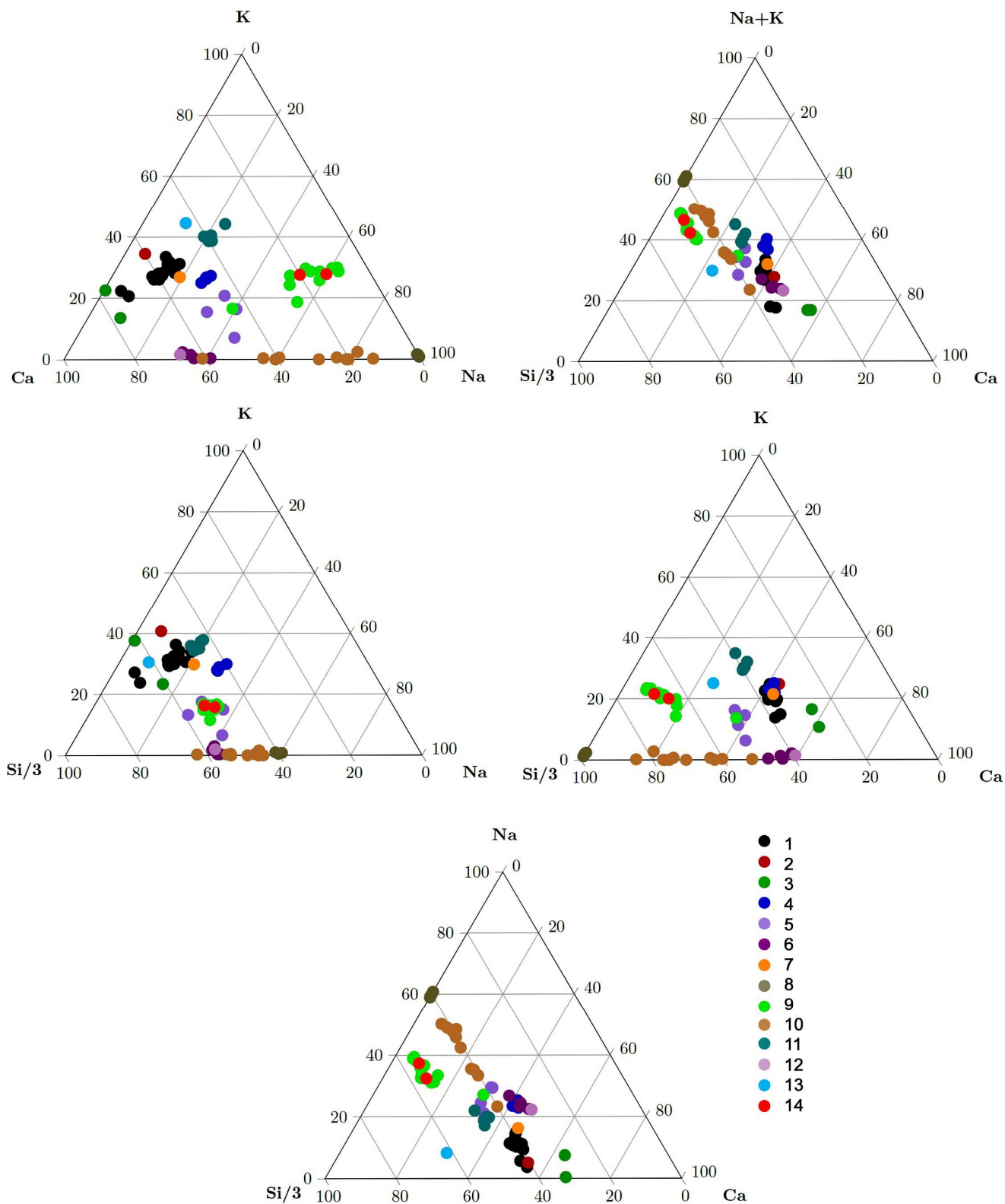


Рис. 7 Распределение минералов чароитовых пород на диаграммах тройных корреляций. 1 - чароит; 2 - токкоит; 3 - мизерит; 4 - франкаменит; 5 – федорит; 6 - агреллит; 7 - юкспорит; 8 - нарсарсуцит; 9 - амфибол; 10 - пироксен; 11 - тинаксит; 12 - пектолит; 13 - эканит; 14 - арфведсонит

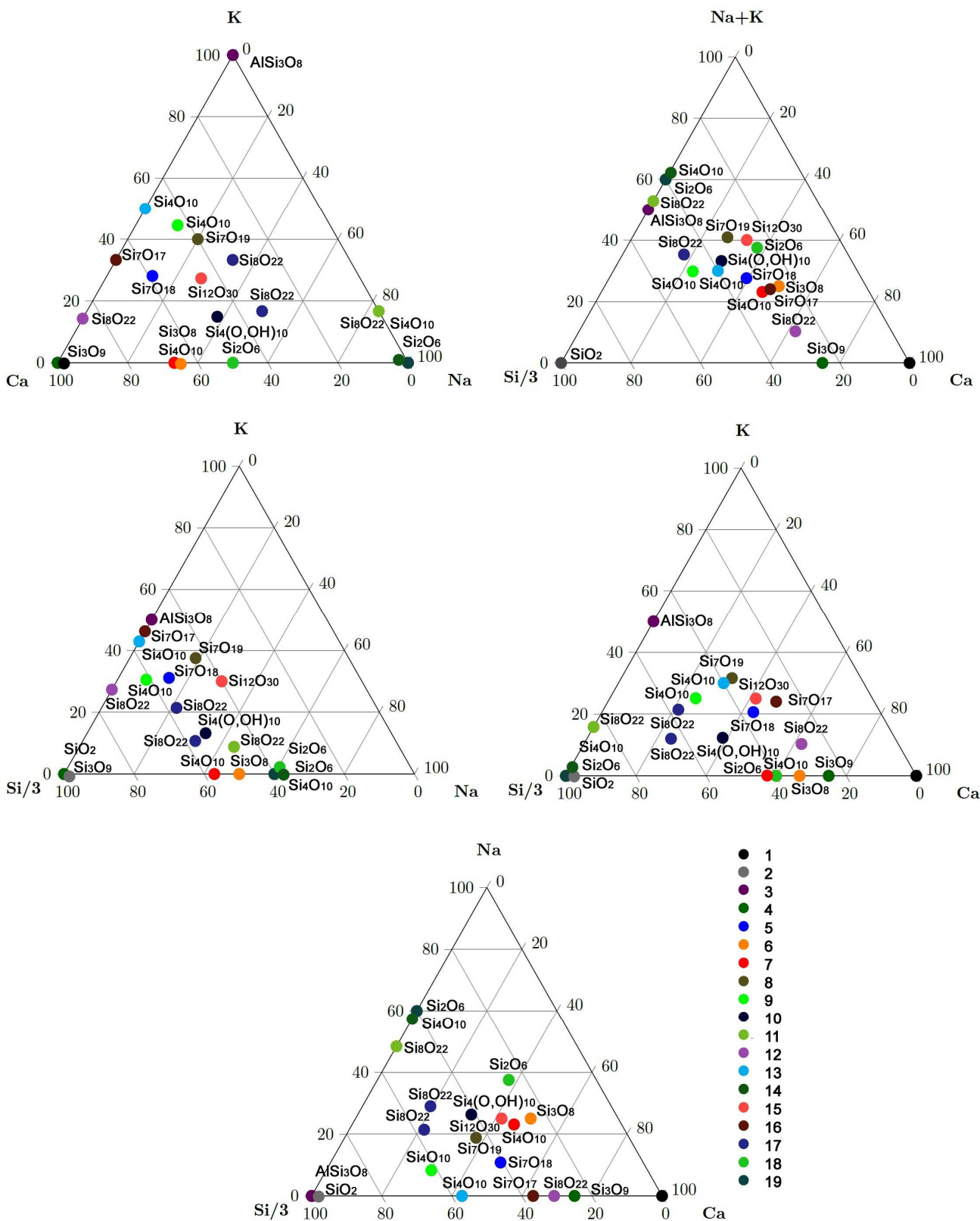
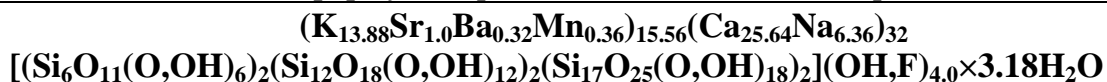


Рис. 8 Распределение минералов чароитовых пород на диаграммах тройных корреляций. 1 - кальцит; 2 - кварц; 3 - микроклин; 4 - волластонит; 5 - чароит; 6 - пектолит; 7 - агреллит; 8 - тинаксит; 9 - эканит; 10 - федорит; 11 - К-арфведсонит; 12 - мизерит; 13 - апофиллит; 14 - нарсарсукит; 15 - франкаменит; 16 - токкоит; 17 - К-рихтерит; 18 - Na-диопсид; 19 - эгирин; (теоретические данные)

Эмпирическая химическая формула чароита [Рождественская и др., 2010] выглядит так:



Плотность чароита 2,54 г/см³; твердость 412 кг/мм, по шкале Мооса - 5. Макроскопически в штуфах окрашен в различные сиреневые тона, иногда коричневатый, бесцветный; в шлифах серый, с шелковистым отливом и низким двупреломлением; двуосный положительный; Ng = 1,559, Nm = 1,553, Np = 1,550 [Конев и др. 1996].

Цвет чароита может быть весьма разнообразным (рис. 9 а-в). Наиболее распространен сиреневый цвет с переходами к фиолетовому. Игольчатые солнцевидные агрегаты чаще сиреневато-светло-коричневого до коричневого. Коричневый цвет проявляется при выветривании сиреневых шестоватых кристаллов чароита. Асбестовидные агрегаты чаще имеют белый цвет. Интересно отметить, что в агрегатах крупных шестоватых кристаллов интенсивность цвета чароита по различным кристаллографическим направлениям разная. Так, по плоскостям призматической спайности, совпадающим с удлинением кристаллов, цвет светло-сиреневый с шелковистым отливом, а перпендикулярно, на плоскости (001) - цвет темно-сиреневый со стеклянным блеском. Кристаллы чароита представляют собой полисинтетически сдвойникованные и более сложные агрегаты, так что, явления изменения интенсивности окраски и блеска можно объяснить погасанием света в «пилообразных» двойниках типа «ласточкин хвост» [Владыкин и др. 1983].

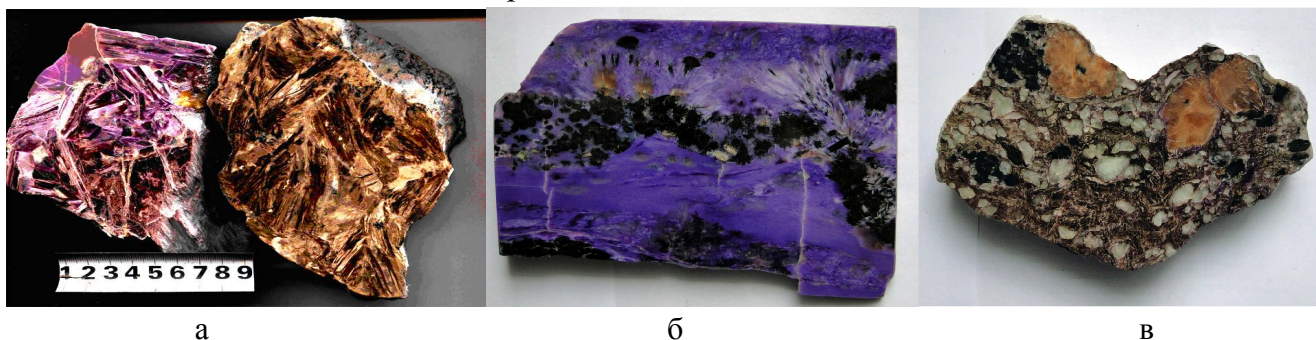


Рис. 9. Чароит различных цветов

а - крупнозернистый чароит сиреневого и коричневого цветов;
б - сине-фиолетовый сливной чароит; в - коричневый чароит

Л.В. Никольская впервые попыталась объяснить природу окраски чароита. Были исследованы оптические характеристики минерала в ультрафиолетовой и видимой областях по спектрам отражения, влияние на них отжига в различных средах и γ -облучения, а также спектры электронного парамагнитного резонанса [Никольская и др., 1976]. По данным полуколичественного спектрального анализа тщательно обработанных монофракций, в минерале из элементов-хромофоров присутствуют Mn и Fe. На основании физических параметров минерала было определено, что Mn находится в структуре чароита в двух валентных формах Mn^{2+} и Mn^{3+} . Интенсивность сиреневой окраски чароитовой породы зависит от ряда факторов: содержания в ней чароита и характера его волокнистых агрегатов, наличия сопутствующих минералов, степени выветрелости породы.

Дериватограммы различных минералов чароитовых пород представлены на рис. 10. По ним определялось количество и температура выделения H_2O , F и OH, а так же определялась температура плавления минералов.

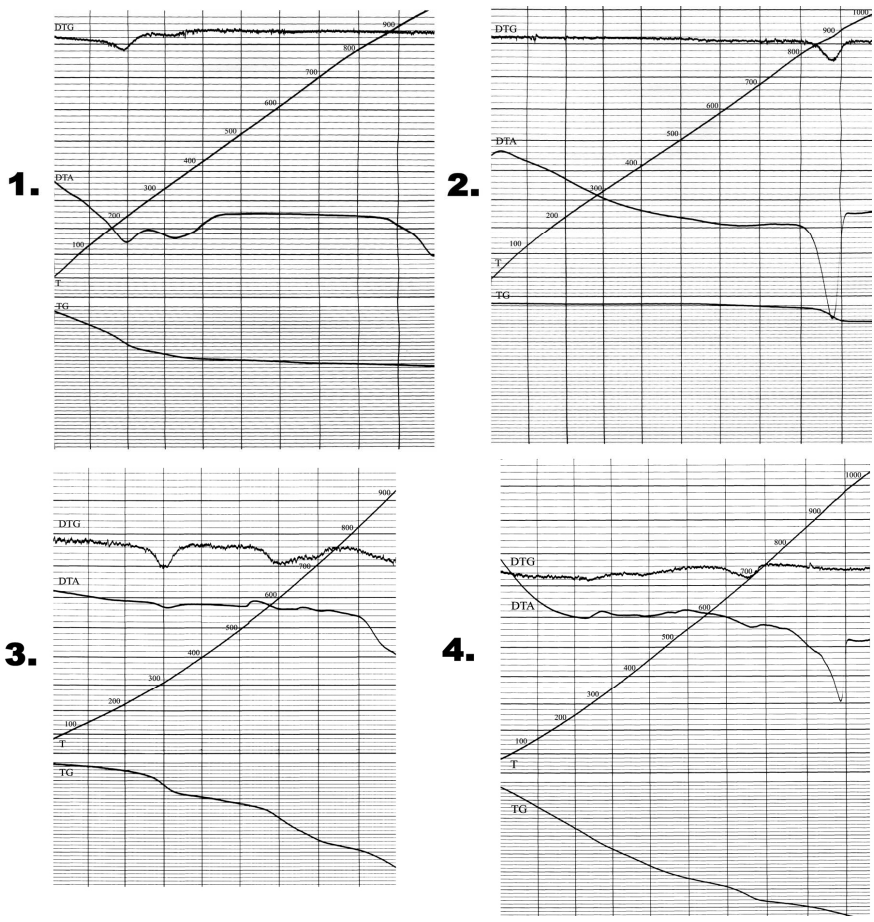


Рис. 10 Дериватограммы минералов чароитовых пород

1 - чароит. Условия съемки: TG - 400*100; DTG - 1/5; DTA - 1/5
 2 - тинаксит. Условия съемки: TG - 400*100; DTG - 1/5; DTA - 1/5
 3 - франкаменит. Условия съемки: TG 500*50; DTG - 1/5; DTA - 1/5
 4 - федорит. Условия съемки: TG 400*50; DTG - 1/5; DTA - 1/5

Глава 4. Геохимическая характеристика чароитовых пород и их минералов

Нами впервые были получены анализы редких элементов в 46 пробах чароитовых пород разного минерального состава и из различных участков месторождения, и проведен анализ поведения этих элементов. Графики спектров редкоземельных элементов в чароитовых породах показаны на рис. 11. Кривые спектров довольно однообразны для чароитовых пород разного минерального состава, и отличаются в основном общими содержаниями элементов. По конфигурации кривые спектров пород с чароитом разного цвета почти не отличаются, а разнятся только общими содержаниями всех элементов. Наклоны спектров TR довольно незначительны, начиная с Tb, имеют почти хондритовое распределение. Фракционирование Eu не наблюдается, что можно объяснить отсутствием плагиоклазовой фазы в чароитовых и более ранних породах, хотя вариации содержаний редкоземельных элементов в чароитовых породах довольно значительны, и связаны с различным количеством минералов-концентраторов [Dokuchits, Vladykin, 2015].

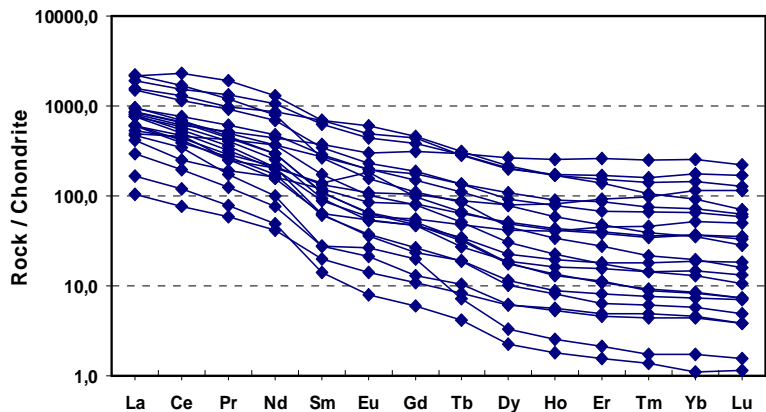


Рис. 11 Спектры РЗЭ чароитовых пород

Диаграммы парных корреляций редкоземельных и редких элементов представлены на рис. 12. Наблюдаются прямые корреляции между концентрациями La и другими элементами (Ce, Nd, Eu и др.) и Ce (Eu, Nd, Gd). Эти закономерности в чароитовых породах различного минерального состава свидетельствует о закономерности процесса кристаллизации пород, и их закономерного распределения среди минеральных фаз, что, в конечном счете, говорит об их едином генезисе.

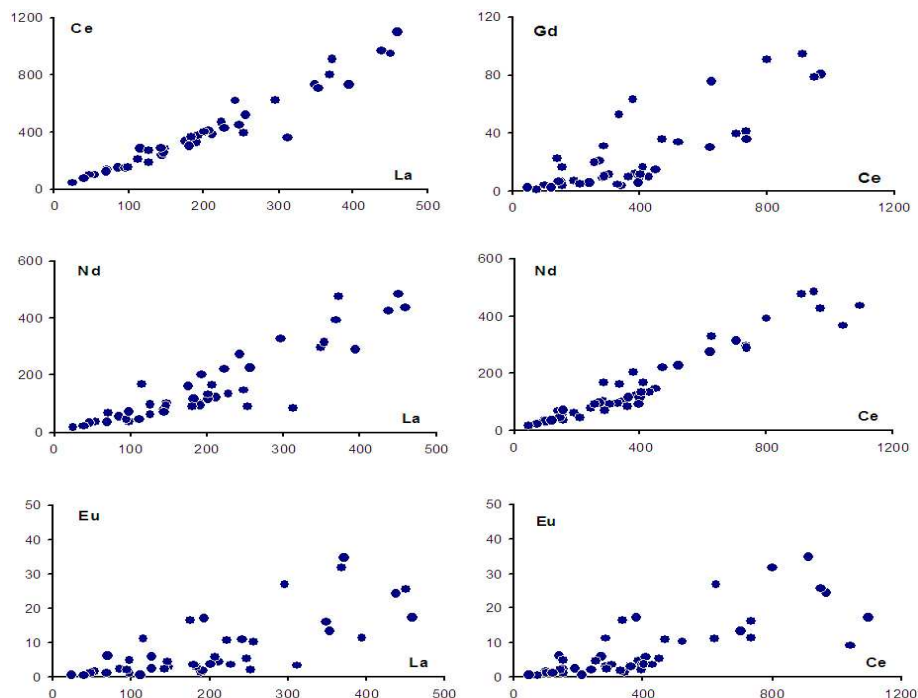


Рис. 12 Графики парных корреляций РЗЭ чароитовых пород

Спайдер-диаграмма чароитовых пород приведена на рис. 13. Конфигурации линии спектров на спайдер-диаграмме чароитовых пород различного состава довольно аналогичны. Для них наблюдаются отрицательные аномалии Nb, Ta, Zr, Hf и Ti и положительные аномалии Ba, Sr, U и Pb. Очень изменчиво поведение Th, - наблюдаются как положительные, так и отрицательные аномалии этого элемента. В общем плане конфигурация элементов на спайдер-диаграмме довольно близка к подобной конфигурации в силикатных К-щелочных породах [Владыкин, 2006]. Если брать в целом, поведение во всех разновидностях чароитовых пород довольно однообразно и свидетельствует об их химической общности и кристаллизации из расплав-флюида близкого состава, который является остаточным дифференциатом от кристаллизации более ранних силикатных К-щелочных пород Мурунского массива.

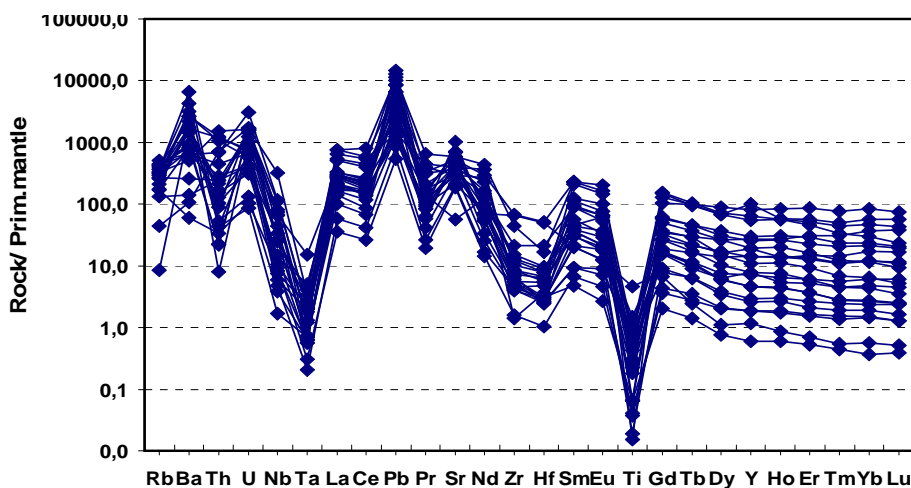


Рис. 13 Спайдер-диаграмма чароитовых пород

Графики спектров РЗЭ чароитов показаны на рис. 14 и рис 15. Чароит белого цвета имеет такой же спектр РЗЭ, как и фиолетовые чароиты с некоторой общей дисперсией содержания этих элементов. В чароит-асбесте концентрации легких РЗЭ такие же, как и во всех чароитах, а начиная с Sm, конфигурации спектров аналогичны коричневым чароитам. Из этого можно сделать вывод, что белые чароиты не являются выветрелыми образованиями, а чароит-асбест по времени образования более поздний, чем основной (сиреневый) чароит.

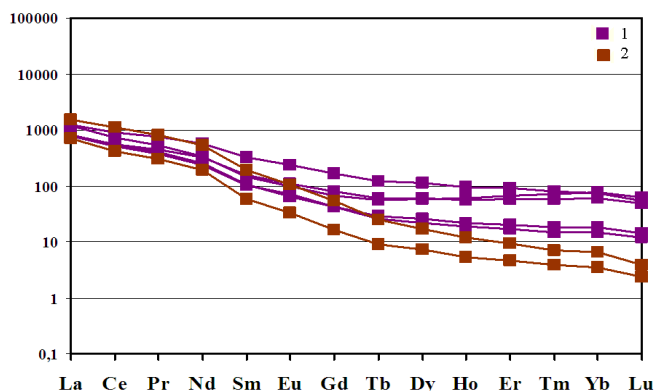


Рис. 14 Спектры РЗЭ чароитов
1 - фиолетовый чароит;
2 - коричневый чароит

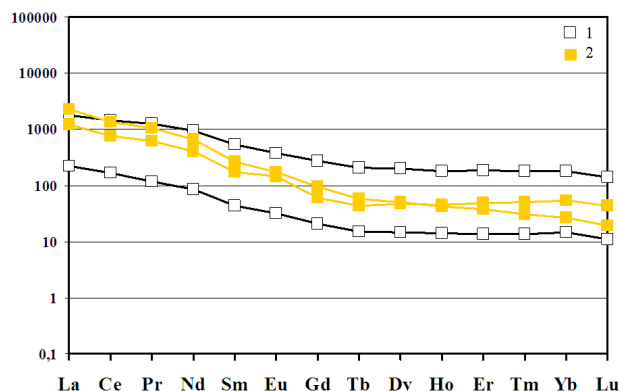


Рис. 15 Спектры РЗЭ чароитов
1 - белый чароит;
2 - чароит-асбест

Конфигурация кривых на спайдер-диаграмме чароитов всех цветов аналогична конфигурации кривой в чароитовых породах, так как чароит является породообразующим минералом в этих породах. Наблюдаются отрицательные аномалии в чароитах для Th, Nb, Ta, Zr, Hf и Ti. Чароит не концентрирует Th, поэтому поведение Th зависит от количества Th-фазы эканита в породах. В чароитах коричневого цвета (рис. 9 в) содержание REE ниже, чем в фиолетовых (рис. 9 б).

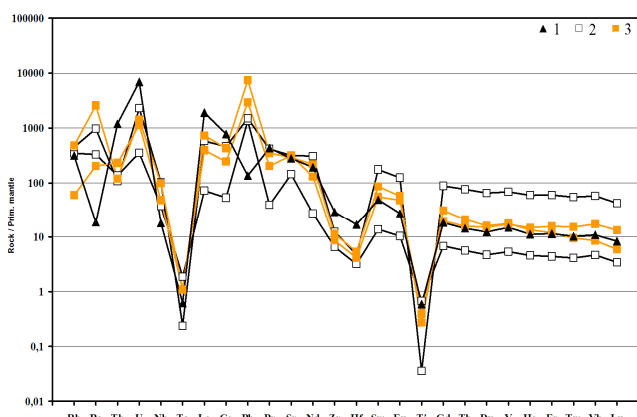


Рис. 16 Спайдер-диаграммы чароитов
1 - фиолетовый чароит;
2 - коричневый чароит

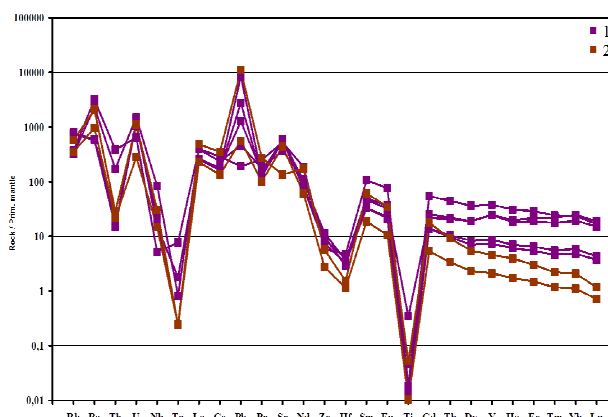


Рис. 17 Спайдер-диаграммы минералов чароитовых пород
1 - мизерит; 2 - чароит;
3 - чароит-асбест

Спайдер-диаграммы белых чароитов и чароит-асбеста, которые являются последней стадией изменения раннего чароита, показаны на рис. 16. Конфигурации линий элементов белого чароита аналогичны фиолетовому и коричневому, а

конфигурации чароит-асбеста так же близки к ним, но отличаются более высоким содержанием Рb и дисперсией Ва и Rb. Для мизерита (рис. 17) конфигурации линий спектра редких элементов в основном близки к спектрам чароита, но отличаются отрицательной аномалией Ва и Рb и положительными (более высокими, чем в чароитовых породах) Th, U и La. Как и в чароитах, в нем фиксируется отрицательная конфигурация для Nb и Ta, Ti и в меньшей степени Zr и Nb.

Чароит является главным носителем и концентратором Sr и Ba, которые входят в структуру минерала, а так же, в нем встречаются высокие содержания Ti, Rb, Y, Nd, Ce, La, Pb. Для Ti и Pb. Наблюдается большая дисперсия в концентрации этих элементов и возможно их содержания связаны с микропримесями тинаксита и галенита в чароите.

Для титаносиликатов (тинаксит, нарсарсукит и юкспорит) (рис. 18) нормированные содержания тяжелых лантаноидов выше, чем содержание легких, однако в тинаксите встречается и нормальное распределение РЗЭ, когда легкие лантаноиды преобладают над тяжелыми. Такие необычные спектры TR связаны, вероятно, с кристаллохимической структурой Ti-силикатов, в которых тяжелые лантаноиды изоморфны с Ti, а содержание Ca, с которым обычно изоморфны легкие лантаноиды, в этих минералах очень низко.

На рис. 19 сопоставляются спектры минералов с одинаковой структурой, но разным составом (тинаксит и токкоит). Их спектры РЗЭ почти аналогичны.

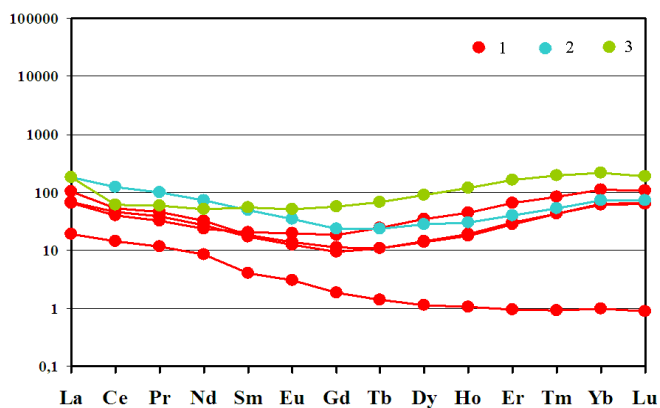


Рис. 18 Спектры РЗЭ минералов чароитовых пород

1 - тинаксит; 2 - нарсарсукит; 3 - юкспорит

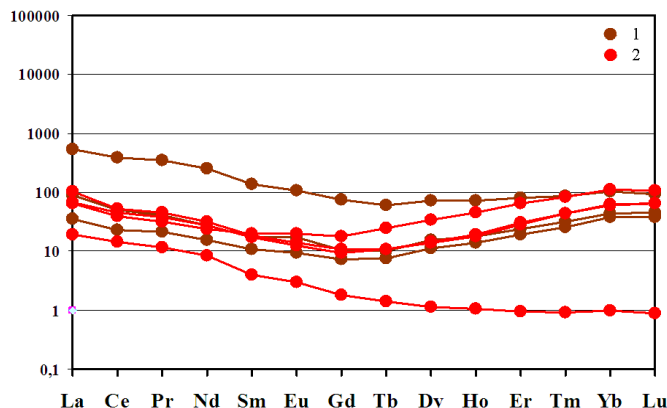


Рис. 19 Спектры РЗЭ минералов чароитовых пород

1 - токкоит; 2 - тинаксит

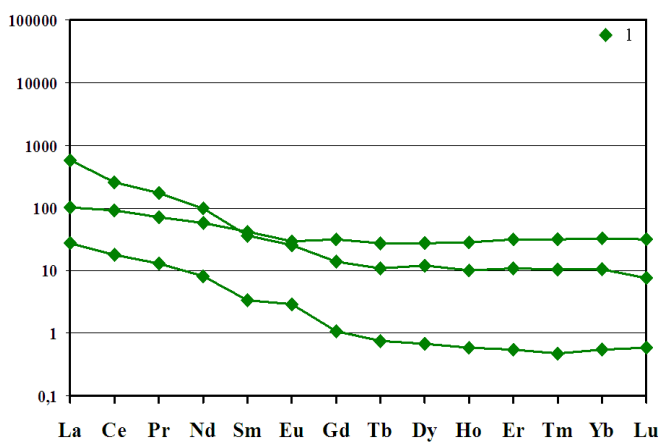


Рис. 20 Спектры РЗЭ минералов чароитовых пород

1 - мизерит; 2 - федорит

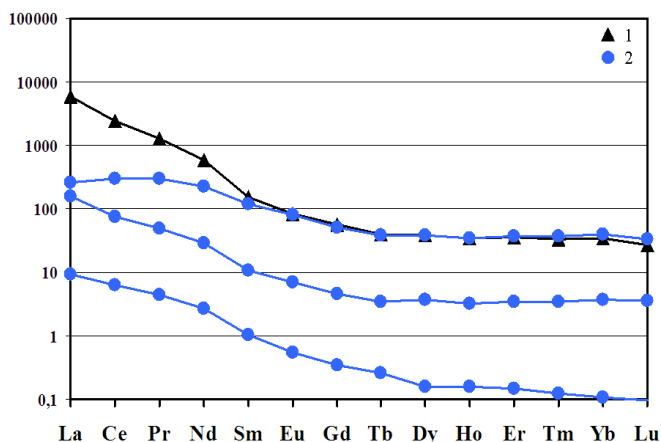


Рис. 21 Спектры РЗЭ минералов чароитовых пород

1 - франкаменит

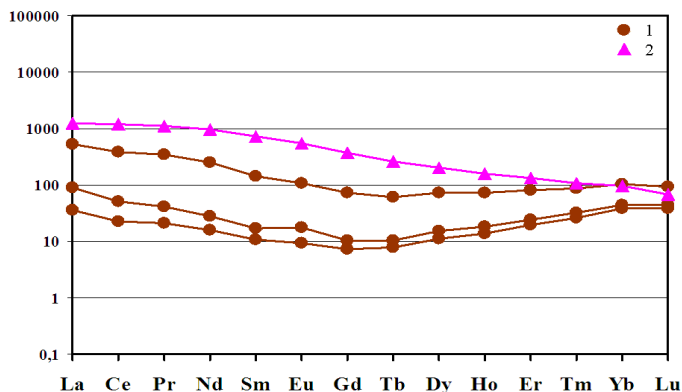


Рис. 22 Спектры РЗЭ минералов чароитовых пород
1 - токкоит; 2 - Mg-силикат

На рис. 20 приведены спектры для федорита и мизерита. В мизерите содержание легких лантаноидов самое высокое из всех щелочных силикатов в чароитовых породах. Легкие лантаноиды входят в структуру и формулу минерала. Для мизерита наблюдаются довольно крутой наклон спектра легких лантаноидов. В федорите формы спектров анализов из разных типов чароитовых пород аналогичны, но отличаются общими содержаниями всех элементов.

Во франкамените (рис. 21) спектры лантаноидов близки к спектрам в федорите, но более пологие. Как уже было отмечено ранее, во всех минералах отсутствует фракционирование Eu. Спектры в Mg-силикате (рис. 22) по конфигурации близки к спектрам токкоита, но с более высокими содержаниями средней группы лантаноидов.

Спектры лантаноидов в агреллите и апофиллите абсолютно аналогичны (рис. 23) и вероятно потому, что оба минерала близки к цеолитам. Аналогичные спектры наблюдаются для пектолита и КПШ, однако в КПШ все же наблюдается небольшая положительная аномалия Eu.

Спектры пироксена и арфведсонита (рис. 23) полностью совпадают, а спектр К-рихтерита (рис. 24) значительно отличается от них. В его спектре отмечается положительная аномалия Ce, далее довольно резко идет снижение концентрации средней группы лантаноидов от Sm до Tb, а начиная с Dy до Lu, кривая резко поднимается вверх, - это говорит о том, что нормированные содержания Y и Lu в рихтерите выше, чем содержание легких лантаноидов. Рихтерит не кристаллизуется в самих чароитовых породах, а является реакционным минералом на границе чароитовых пород и КПШ-лампроитов и карбонатных пород. Вероятно, с этим и связаны его аномальные формы РЗЭ спектров.

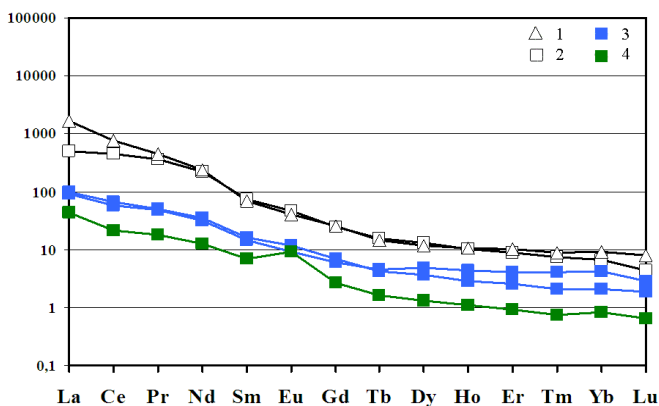


Рис. 23 Спектры РЗЭ минералов чароитовых пород
1 - агреллит; 2 - апофиллит;
3 - пектолит; 4 - КПШ

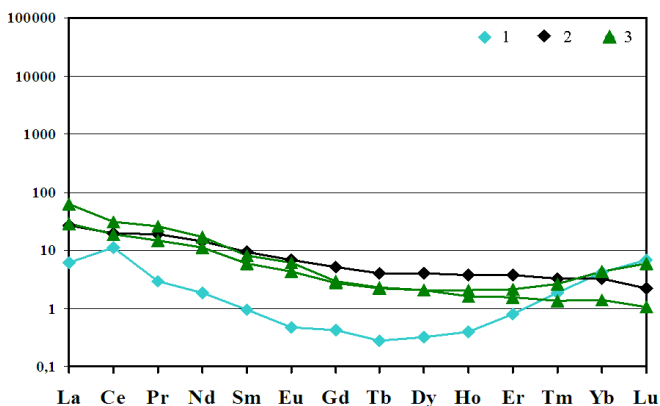


Рис. 24 Спектры РЗЭ минералов чароитовых пород
1 - рихтерит; 2 - К-арфведсонит;
3 - пироксен

Спайдер-диаграммы титаносиликатов (тинаксита, юкспорита, нарсарсукита) показаны на рис 25. Для тинаксита отмечается дисперсия концентраций Th, Pb, Ti и тяжелых лантаноидов. У него нет положительной аномалии Ba, но фиксируется по сравнению с чароитом положительная аномалия Ti, которая характерна для всех Ti минералов из чароитовых пород. Кроме того, у тинаксита наблюдается отрицательная аномалия Ce, La, Pr, Nd и положительная аномалия Zr, Hf, чем он резко отличается от чароита.

В других титаносиликатах - юкспорите и нарсарсуките (рис. 25), спектры редких элементов аналогичны тинакситу, но наблюдаются более резкие положительные аномалии для U, Br, Sr, Zr, Hf. При этом в юкспорите наблюдается резкая положительная аномалия Ba. Содержание тяжелых лантаноидов в этих двух минералах более высокое, чем в тинаксите. Так же, во всех Ti-минералах наблюдается небольшая положительная аномалия Y, которая не характерна для чароитовых пород.

В спайдер-диаграмме токкоита (рис. 26) общая конфигурация близка к тинакситовой, но для токкоита характерна большая дисперсия содержаний Th, La, Ce, Pr, Nd и других REE. Причина этих аномалий пока не ясна. Конфигурация кривых Mg-силиката близка к токкоитовой, но с более высокими концентрациями РЗЭ. Для микроклина (рис. 26) отмечается наиболее низкие концентрации почти всех элементов по сравнению с другими минералами, при этом, его отличительной особенностью является отрицательная аномалия Nb при более высоких содержаниях U и Ta. Линии Zr, Hf и тяжелых лантаноидов более низкие, по сравнению с токкоитовыми.

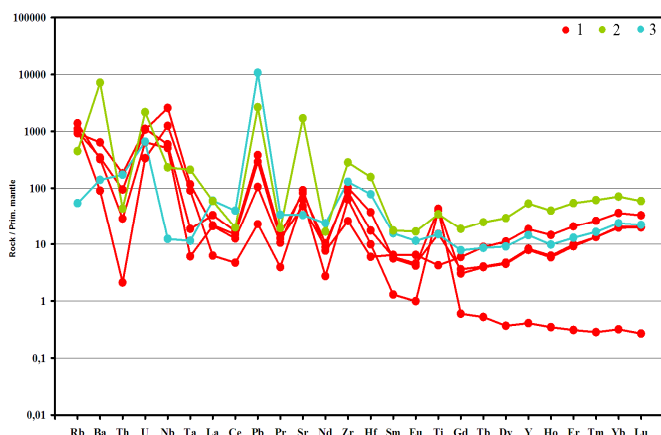


Рис. 25 Спайдер-диаграммы минералов чароитовых пород

1 - тинаксит; 2 - юкспорит; 3 - нарсарсукит

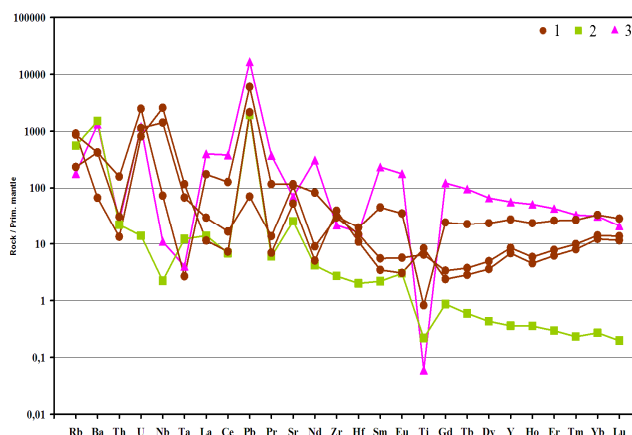


Рис. 26 Спайдер-диаграммы минералов чароитовых пород

1 - токкоит; 2 - микроклин; 3 - Mg-силикат

По сравнению с тинакситом, у токкоита (рис. 27) более высокие содержания РЗЭ и Pb, и резко отрицательный пик Ti. Остальные элементы почти совпадают с тинакситовыми.

У федорита и франкаменита (рис. 28) конфигурации кривых довольно близки между собой и отличаются только общими содержаниями, при значительной дисперсии всех элементов как в одном, так и в другом минерале. Но они все ниже, чем в мизерите, у которого отмечается положительная аномалия Pb, La и U. В отличие от чароита (рис. 13) с положительной аномалией Pb, в федорите и франкамените напротив, наблюдается его отрицательная аномалия и довольно резкая отрицательная аномалия Th. Для апофиллита и агреллита (рис. 29) конфигурации кривых во многом совпадают, кроме Zr, Hf и Sr и La, содержание которых в агреллите намного выше, чем в апофиллите.

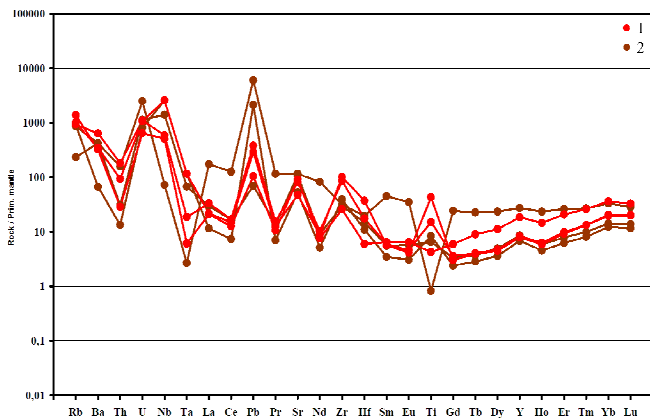


Рис. 27 Спайдер-диаграммы минералов
чароитовых пород
1 - тинаксит; 2 - токкоит

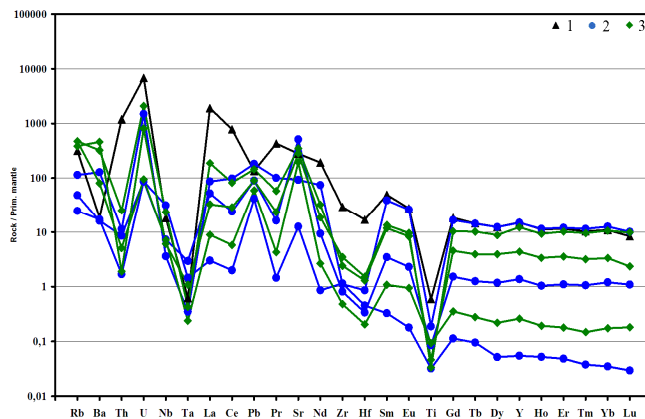


Рис. 28 Спайдер-диаграммы минералов
чароитовых пород
1 - мизерит; 2 - федорит; 3 - франкаменит

У пектолита (рис. 29) кривые спайдер-диаграммы близки к чароитовым, но присутствует довольно большая дисперсия U, Th, Pb, Zr, Hf.

Для микроклина (рис. 29) характерны низкие содержания почти всех редких элементов кроме положительных аномалий для Ba, Sr и высоких содержаний Rb.

У пироксенов и амфиболов (рис. 30) при близком поведении редких земель и Pb наблюдаются существенные различия в содержаниях Ti, Zr, Hf, Ta, Th.

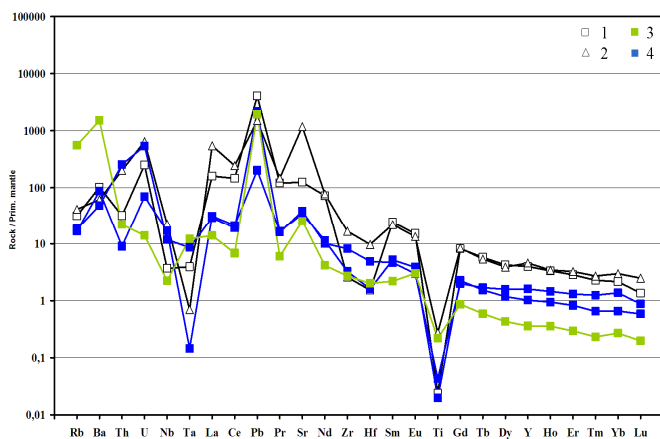


Рис. 29 Спайдер-диаграммы минералов
чароитовых пород
1 - апофиллит; 2 - агреллит;
3 - микроклин; 4 - пектолит

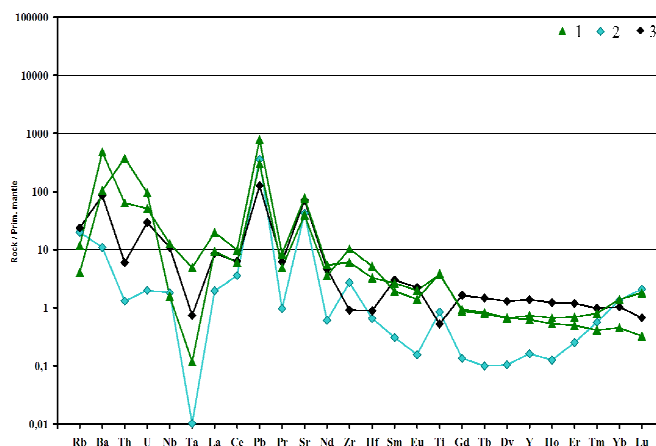


Рис. 30 Спайдер-диаграммы минералов
чароитовых пород
1 - пироксен; 2 - рихтерит;
3 - арфведсонит

Несмотря на то, что чароитовые породы при довольно разнообразном содержании минералов характеризуются очень близкими конфигурациями спектров при разных содержаниях элементов, в самих минералах этих пород редкие элементы ведут себя по-разному. Получается, что суммарное содержание редких элементов в минерале и его количество в породе дополняют друг друга, а содержания элементов в породах разного минерального состава довольно близки. Эти закономерности свидетельствуют о кристаллизации чароита с различным количеством породообразующих минералов из единого расплав-флюида.

Глава 5. Генезис, термобарогеохимические исследования, возраст и мантийные источники чароитовых пород

В этой главе описаны основные точки зрения на генезис чароитовых пород и приведены доказательства их магматического происхождения. Так же представлены результаты термобарогеохимических исследований.

Наиболее достоверно говорить о генезисе чароитовых пород возможно после проведения термобарохимических исследований. Из-за сложности состава пород и их агрегатного состояния (наличие газов и жидкостей в расплаве), долгое время не удавалось измерить P-T условия по включениям. Первые данные о расплавных включениях в чароитовых и родственных им карбонатитовых образованиях, показали высокие начальные температуры их кристаллизации, от 750°C [Владыкин и др. 1994; Владыкин и др. 1996; Воробьев и др., 1983], но, в то время, не удавалось точно диагностировать продукты этих включений. Изучение состава расплавных включений в ранних породах комплекса, проведенное в ранних породах Л.И. Паниной, показало, что первичные магмы, из которых кристаллизовались породы комплекса, отвечают щелочным базальтоидам и близки к лампроитовым [Панина, 1985]. Кроме того обнаружено расслоение во включениях на силикатную и карбонатно-сульфатную части.

Подобные исследования были проведены А.А. Боровиковым по карбонатитовым породам Мурунского массива, где были так же получены начальные высокие температуры кристаллизации [Borovikov et al, 2016]. Эти данные подтверждаются экспериментальными данными по ступенчатому распаду минерала бенстонита карбонатитов на 12 фаз. При начальной температуре кристаллизации 750°C, Е.И. Воробьевым были детально проведены эти исследования [Воробьев и др. 1983]. Из всех этих исследований можно сделать однозначный вывод о кристаллизации остаточной силикатной чароит-карбонатитовых пород из расплав-флюида магматическим путем.

Магматический генезис пород чароитового комплекса подтверждается так же текстурно-структурными особенностями пород. В настоящее время чароитовые породы вскрыты 2 карьерами и одним карьером бенстонитовые карбонатиты. Нами изучено более 300 образцов из этих карьеров. Ранние микроклиниты имеют микрозернистое строение, что говорит об их быстрой кристаллизации. Для чароитовых пород характерно образование ранних минералов-вкрапленников, которые обтекаются мелкозернистой основной массой. Вскрыто много участков микрозернистых закаленных чароитовых пород. Все это подтверждает образование чароитовых пород из единого расплав-флюида при его расслоении на силикатную и карбонатную часть.

Крайним дифференциатом всей магматической серии являлись остаточные силикатно-карбонатные магмы и флюид-расплавы, которые внедрились в юго-западной контактовой зоне Мурунского массива. Главные процессы при кристаллизации этого остатка проявились в расслоении остаточного силикатно-карбонатного расплава. В силикатной части образовались микроклиниты и микроклин-пироксеновые породы, занимающие 80% площади. От них отделился силикатно-карбонатный флюид-расплав, который при понижении температуры разделился на чароитовую и карбонатитовую части, а карбонатитовая часть далее разделилась еще на три типа карбонатитовых.

В связи с довольно примитивным составом раннего силикатного кристаллизата микроклин-пироксеновых пород, в остатке резко накопились редкие элементы, особенно Ba и Sr, которые в чароитовых породах содержатся от 1 до 3%, а в карбонатитах – до 10-30% (бенстонитовые карбонатиты).

Исследования геохимии изотопов Sr, Nd, O, C, Pb свидетельствуют о глубинном мантийном источнике, обогащенном мантией EM-1, для образования магмы, давшей начало Мурунскому щелочному комплексу [Владыкин, 2009; Владыкин, 2016].

По изотопам Pb, полученным при анализе галенитов из пород всего щелочного комплекса, (в том числе и чароитовых пород), был вычислен возраст субстрата, из которого выплавлялась первичная магма. Он составляет 3,2 млрд. лет [Владыкин, 2009].

Заключение

В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Чароитовые породы по химическому составу аналогичны сиенитам с высокими (до 20%) содержаниями CaO и повышенными (первые проценты) Ba и Sr. Из-за различных P-T условий их кристаллизации, в разных участках месторождения наблюдаются вариации их составов, а средний состав приближается к составу закаленных (микрозернистых) чароитовых пород. Тренды составов петрогенных элементов чароитовых пород свидетельствуют об их кристаллизации из единого расплав-флюида.

2. Поведение редких элементов в чароитовых породах аналогично поведению этих элементов в карбонатитах и силикатных породах Мурунского массива, что подтверждает их единое генетическое происхождение. Вариации содержания редких элементов в чароитовых породах различного минерального состава, образовавшихся в разных P-T условиях незначительны, а их средние содержания отвечают закаленным чароитовым породам.

3. Чароитовые породы образовались из силикатно-карбонатного расплав-флюида, остаточного от кристаллизации пород массива, при его расслоении на силикатную составляющую (микроклиниты и микроклин-пироксеновые породы) и карбонатно-силикатную. Последняя разделяется снова на силикатную чароитовую и карбонатную - карбонатитовую составляющие.

4. Проведенные термобарогеохимические исследования чароитовых пород подтвердили магматический генезис остаточного силикатно-карбонатного комплекса пород.

Основные публикации по теме диссертации:

Статьи

1. **Докучиц Э.Ю.**, Владыкин Н.В. Вариации составов чароита и парагенных с ним минералов из чароитовых пород // Известия Сибирского отделения Секции наук о Земле Российской академии естественных наук. Геология, поиски и разведка рудных месторождений. 2016. № 2 (55). С. 51–60. DOI 10.21285/0301-108X-2016-55-2-51-60.

2. **Докучиц Э.Ю.** Особенности минералогического и химического состава чароитовых пород Мурунского массива. «Вестник Иркутского государственного технического университета» №1(84), 2014, С. 35-41.

3. Владыкин Н.В., Ариунбелег С., Мунхцэнгел Б., Томурхуу Ю., **Докучиц Э.Ю.** Вулканогенные карбонатиты и церусситовые туфы. Mongolian Geoscientist. Geology & metallogeny, 2013, v. 22, с. 74-88 (Геологи Судлал).

4. Borovikov A.A., Vladykin N.V., Borisenko A.S., **Dokuchits E.Yu.** «Genesis of Charoite Rocks of the Murunsky Massif (melt and fluid inclusion studies)». Mineralogy and Petrology, 2016. *В печати*

Тезисы докладов

1. **Докучиц Э.Ю.**, Воронцова Н.В. Текстурно-структурные особенности чароита и его использование в дизайне. Геология, поиски и разведка полезных ископаемых и методы геологических исследований. Материалы всероссийской научно-технической конференции «геонауки-60». Актуальные проблемы геологии, планетологии и геоэкологии» Института Недропользования. Сборник. Иркутск, 2012. стр. 67-68

2. **Докучиц Э.Ю.** Геологическое положение и генетические особенности чароитовых пород. Геология, поиски и разведка полезных ископаемых и методы геологических исследований. Материалы всероссийской научно-технической конференции с международным участием «ГЕОНАУКИ-2013. Актуальные проблемы изучения недр». Выпуск 13. Сборник. Иркутск, 2013 стр. 221-223

3. **Докучиц Э.Ю.** Особенности химического состава пород чароитового комплекса. «Современные проблемы геохимии». Материалы конференции молодых ученых (23-28 сентября 2013 г.) Иркутск. Издательство Института географии им. В.Б. Сочавы СО РАН, 2013. – 165 с. стр. 18-19

4. **Dokuchits E.Yu.**, Vladykin N.V. Chemical composition, geochemical features and genesis of charoite and charoite rocks, Murun complex. 30th International Conference on “Ore Potential of Alkaline, Kimberlite and Carbonatite Magmatism”. Abstract book. Antalya, Turkey, 2014. p. 46-48

5. **Докучиц Э.Ю.**, Владыкин Н.В. Химический состав, геохимические особенности и генезис чароита и чароитовых пород Мурунского массива. Рудный потенциал щелочного, кимберлитового и карбонатитового магматизма. Тр. 31 Международной конференции, посвященной памяти академика Феликса Петровича Митрофанова, Москва, 2014. стр. 36-37

6. **Dokuchits E.Yu.**, Vladykin N.V. Rare earth elements in charoite rocks, Murun complex. Proceedings of XXXII International Conference. Editor-in-chief L.N. Kogarko. M, 2015, Apatity, Russia, 2015. p. 35-37

7. **Докучиц Э.Ю.** Геохимия редкоземельных элементов в породах чароитового комплекса. Журнал «Вопросы естествознания», (ISSN 2308-6335). Материалы конференции молодых ученых. 21-24 сентября, 2015 г. Институт геохимии СО РАН, Иркутск. стр. 47-50

Подписано к печати 19.10.2016 г.

Тираж 120 экз. Формат 60*84.1/16. Бумага офсетная.

Усл.печ.лист. 1,4. Усл.изд.лист. 1,5.

Заказ № 72. Отпечатано в ИЗК СО РАН.

664033 г. Иркутск, ул. Лермонтова, 128.