УДК 549.2/.8:548

Гусев Анатолий Иванович,
Доктор геолого-минералогических наук, профессор,
Бийский филиал им. В.М. Шукшина
ФГБОУ ВО «Алтайский государственный педагогический университет
Gusev Anatoliy Ivanovich,
Doctor of Geological and Mineralogical Sciences,
Professor, V.M. Shukshin Biysk Branch,
Altai State Pedagogical University

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КОЛУМБИТА ПЕГМАТИТОВОГО ПРОЯВЛЕНИЯ УСТЬЯНСКОГО МАССИВА РУДНОГО АЛТАЯ
GEOCHEMICAL PECULIARITIES OF COLUMBITE OF PEGMATITE MINERAL OCCURRENCE UST'UNSKIY MASSIF OF RUDNYY ALTAY

Аннотация. В статье приведены некоторые сведения о геохимических особенностях колумбита Пегматитового проявления Устьянского массива Рудного Алтая. Минерал относится к ферро-колумбиту. Его формирование связано с магматическим этапом минерало-образования. В строении кристаллов колумбита наблюдается зональность, подчёркиваемая изменением концентраций ниобия, тантала, титана, марганца. В минерале проявлен тетрадный эффект фракционирования редкоземельных элементов М-типа.

Abstract. The some informations of geochemical peculiarities of columbite Pegmatite mineral occurrence of Rudnyy Altay lead in paper. Mineral carry to ferro-columbite. It forming link with magmatic stage of mineral-forming, Zoning observe in building of crystals columbite that it underlining of change concentrations of niobium, tantalum, titanium, manganese. The tetradic effect fractionation of rare earth elements of M-type in mineral manifestation.

Ключевые слова: Рудный Алтай, пегматиты, ферро-колумбит, тетрадный эффект фракционирования редкоземельных элементов М-типа.

Keywords: Rudnyy Altay, pegmatites, ferro-columbite, tetradic effect fractionation of rare earth elements of M-type.

Введение

Актуальность исследования состоит в том, что колумбит содержит тантал и ниобий, которые относятся к стратегическим металлам. Эти металлы находят применение в авиационных и космических материалах, они служат элементной базой оптико- и микроэлектроники. Основным концентратором ниобия и тантала является колумбит, поэтому были исследованы геохимические особенности колумбита проявления Пегматитового, в рудах которого этот минерал имеет главное значение. Это особенно актуально именно в настоящее время, когда Россия должна полностью обеспечивать себя металлами стратегического значения.

Колумбит в соседнем Горном Алтае присутствует в рудах грейзенового месторождения Каракольского и в пегматитах проявлений Даниловском, Солнечной Поляны, Урсул, Завьяловском, Щебетинском.

В 2022 году колумбит впервые обнаружен и в пегматитах Устьянского массива Рудного Алтая.

Известно, что минералы группы колумбита и танталита ограничиваются в своём распространении двумя типами гранитных пегматитов NYF (Nb-Y-F) и LCT (Li-Cs-Ta) [1, с.1520]. Проявление колумбита Пегматитового, приурочено к гранитоидам Устьянского массива, относится к NYF типу, в котором основную роль играет колумбит. Аналогичные

пегматиты, относящиеся к NYF типу описаны нами в составе Белокурихинскго плутона Горного Алтая [2, с.29]. В последнее время ведутся дебаты относительно того, на каком этапе происходит кристаллизация Ta-Nb оксидов (колумбита, танталита): из магмы или дейтерических (автопневматолитических) флюидов [3, с.661; 4, с.540; 5, с.1050; 6, с.579; 7, с.260; 8, с.170; 9, с.667; 10, с.1721;11, с.81; 12, с.860;13; 14].

Целью исследования является геохимическое изучение проб колумбита с выявлением особенностей изменения состава минерала, который помимо ниобия, содержит и тяжёлые редкоземельные элементы (эрбий и иттербий), относящиеся также стратегическим металлам.

Материалы для исследований собраны при специализированных работах ГДП -200, а также при проведении маршрутов в ходе экспедиции Русского географического общества в Локтевский район Алтайского края. посвящённой 195 –летию со дня рождения П.П. Семёнова Тянь-Шанского в 2022 году.

Методы исследования. Содержание главных, редких и редкоземельных элементов (REE) определялось в кристаллах (трёх точках: в ядерной, промежуточной частях и в периферической) колумбита с помощью ионного микрозонда Cameca-IMS-4f (Лаборатория ИМГРЭ, г. Москва). Микроэлементный состав колумбита определён эмиссионной спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре «OPTIMA-4300», для Cu, Zn, Pb, Li, – методом ISP-AES (ИМГРЭ, г Москва);

Некоторые геохимические аспекты колумбита проявления Пегматитового

Проявление Пегматитовое находится в. левом борту Безымянного ручья, правого притока реки Алей в 3 км севернее последней (рис. 1).

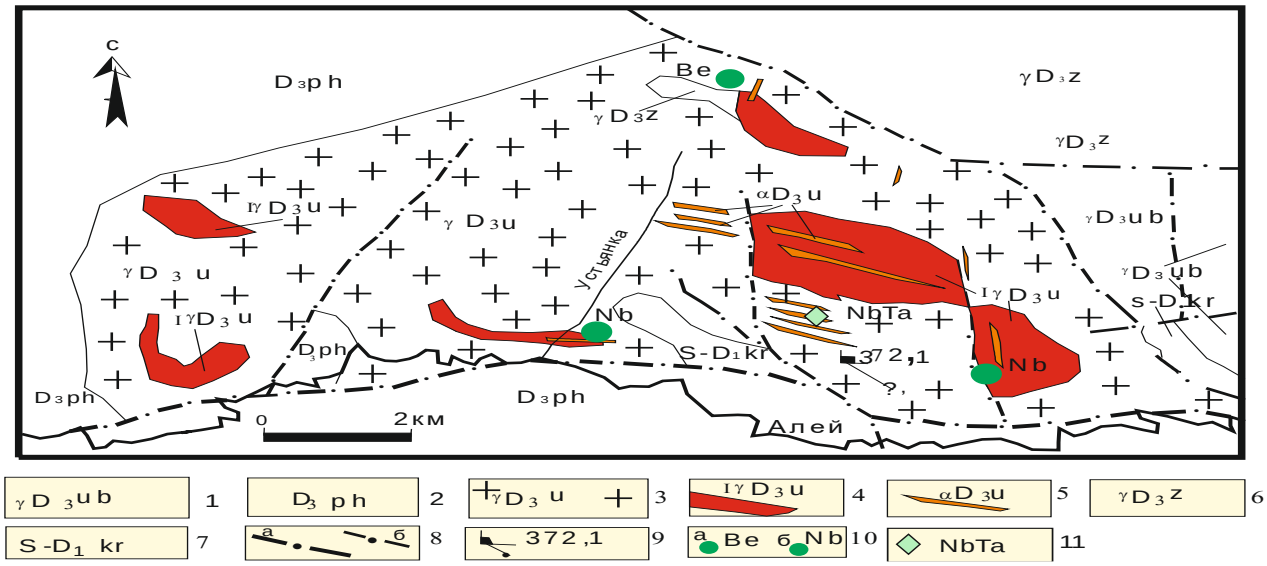

Рисунок 1. Схематическая геологическая карта (со снятыми неоген-четвертичными образования) с полезными ископаемыми (составлена А.И. Гусевым)

1.Усть-беловский комплекс габбро-диорит-гранодиоритовый; 2- пихтовский комплекс базальт-дацит-риолитовый; устьянский комплекс: 3- крупнокристаллические граниты и лейкограниты 1 фазы; 4- мелкокристаллические лейкограниты и умеренно-щелочные лейкограниты; 5- дайки аплитовидных лейкогранитов; 6- змеиногорский комплекс габбро-гранит-лейкогранитовый; 7- корбалихинская толща метапесчаников, сланцев, мраморов; 8- Разломы: а- глубинный Алейский; б- прочие разломы; 9- место отбора и возраст гранитов первой фазы Устьянского массива; 10 – проявления: а- грейзенового бериллиевого (Алейское проявление), б – жильного тантал-ниобиевого. 11- Пегматитовое проявление колумбита

В районе проявления обнажаются гранитоиды Устьянского комплекса, представленные порфировидными биотитовыми гранитами главной фазы и дайками аплитовидных лейкогранитов биотитовых и биотит – мусковитовых мелкозернистых поздней фазы. Несколько тел пегматитов мощностью от 50 см до 1,5 м, а в раздувах до 2,3 м и видимой протяжённостью более 20 м имеют субширотное простирание с падением в южных румбах под углами 60-75°. Мощные тела пегматитов дифференцированы с обособлением кварцевого ядра, крупноблоковой зоной и мелко-кристаллической. На границе кварцевого ядра и крупноблоковой части отмечаются занорыши с выделениями горного хрусталя, аметиста и раухтопаза с размерами отдельных индивидов от 1 см до 2 см. В крупноблоковой зоне отмечается микроклин, альбит, кварц, мусковит, реже турмалин (шерл) и вкрапленность пирита, колумбита, сопровождающегося ожелезнением. В рудах Пегматитового проявления определены промышленные содержания (%): пентоксида ниобия – до 1,1, пятиокиси тантала до 0,13, урана – 0,06, тория – 0,3, циркония – 0,4, иттрия – 0,2, церия – 0,1, лантана – 0,2. скандия – 0,2 Колумбит тесно ассоциирует с мусковитом. Размеры выделений колумбита от 0,1 до 2,5 мм. Крупные выделения колумбита под микроскопом имеют зональное строение с отчётливым тёмным ядром, светлой промежуточной зоной и тёмной периферической каёмкой. Химический состав такого зонального кристалла представлен в табл. 1.

Таблица 1

Состав зонального кристалла колумбита Пегматитового проявления Устьянского массива

Компоненты, %	Части зонального кристалла колумбита		
	Ядро	Промежуточная часть	Периферия
WO_3	0,18	0,01	0,03
Nb_2O_5	75,7	60,0	71,0
Ta_2O_5	2,49	17,63	6,25
TiO_2	0,9	1,89	1,36
SnO_2	0,01	0,09	0,01
Sc_2O_3	0,01	0,08	0,02
FeO	18,08	17,95	19,07
MnO	2,70	2,14	1,68
∑	99,57	99,79	99,42
Структурные формульные единицы, рассчитанные на основе O= 6 атомов			
W	0,02	0,001	0,002
Nb	1,937	1,7	1,86
Ta	0,023	0,302	0,099
Ti	0,038	0,084	0,059
Sn	0,001	0,102	0,001
Sc	0,00`1	0,007	0,002
Fe	0,885	0,936	0,93
Mn	0,13	0,103	0,083
Ta / (Ta+Nb)	0,012	0,158	0,051
Mn / (Fe+Mn)	0,088	0,128	0,108
Nb+Ta	1,941	1,960	1,908
Nb/Ta	84,41	5,31	18,64

На основе анализов зонального кристалла следует отнести данный индивид к типу ферро-колумбита с преобладанием ниобия над танталом и варьированием в структурной

формуле содержания железа от 0,885 до 0,936 при низкой роли марганца – от 0,083 до 0,13. Зональность ферро-колумбита Пегматитового проявления следует рассматривать как осцилляционную, подтверждаемую поведением всех главных и второстепенных компонентов в составе отдельных зон кристалла. Это свидетельствует о менявшихся. концентрациях элементов в ходе кристаллизации колумбита, вызванных менявшимися физико-химическими процессами и последующим фракционирования компонентов.

Нами проанализированы 7 проб ферро-колумбита на состав микроэлементов (табл. 2).

Таблица 2

Микроэлементный состав ферро-колумбита проявления Пегматитового (в г/т)

Компоненты	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**
Ti	1255	3570	4100	1457	1348	2127	2376
Mn	7550	8550	9460	7270	6780	7560	7250
Be	13,8	17,7	23,7	19,7	18,4	16,8	19,1
V	38,5	65,9	79,3	69,6	61,3	58,3	69,1
Cr	4,8	5,2	6,6	5,8	4,6	5,9	3,2
Ga	22,4	22,9	26,6	25,4	28,9	26,8	27,2
Ge	15,7	19,5	12,5	14,9	15,4	16,2	14,4
Rb	9,6	17,9	23,1	14,7	16,4	11,7	17,1
Sr	6,3	22,8	15,9	8,9	8,2	17,4	18,3
Y	155,7	234	251	213	228	178,4	234
Zr	66,9	69,1	78,1	65,9	63,3	55,8	59,1
Mo	22,6	23,8	31,2	23,7	22,3	21,7	18,7
Cs	15,3	156,8	177,2	42,4	10,5	58,4	61,4
Ba	6,8	8,9	8,5	10,4	10,6	16,2	17,2
La	5,2	21,8	27,9	23,5	25,6	15,5	25,3
Ce	16,2	79,2	91,6	85,2	87,6	96,9	84,9
Pr	3,9	18,1	21,3	19,8	18,9	13,7	17,9
Nd	11,1	65,2	67,2	64,8	65,1	12,6	65,3
Sm	4,8	23,8	25,7	22,9	22,1	5,0	22,4
Eu	0,008	0,33	0,35	0,33	0,31	0,01	0,38
Gd	5,8	27,9	31,5	25,8	27,3	6,1	26,5
Tb	2,6	13,7	15,3	15,1	15,9	2,8	15,0
Dy	16,1	78,3	77,2	80,1	79,3	17,2	82,1
Ho	4,7	22,7	21,8	21,7	20,5	4,8	21,4
Er	16,2	83,5	82,6	88,5	84,6	17,1	87,5
Tm	2,3	11,8	12,3	12,8	15,1	2,6	12,3
Yb	14,6	76,3	78,5	81,8	80,5	15,2	81,5
Lu	0,08	2,6	3,1	3,1	3,2	0,23	3,0
Hf	5,9	8,3	9,2	7,9	6,3	4,8	7,7
W	16,6	43,7	44,1	14,7	15,2	12,6	14,1
Th	5,9	8,3	9,2	6,0	6,8	4,7	6,3
U	4,6	7,1	7,0	5,1	5,3	3,6	5,0
Li	5,8	189,3	206,1	9,4	11,2	5,3	9,1
Sc	42,1	56,1	65,3	43,8	42,6	34,8	40,8
Sn	132,8	127,0	154,9	114,0	115,0	103	110,0
Ag	0,5	0,7	1,5	0,3	0,2	0,4	0,4
Bi	4,7	8,4	9,1	3,7	3,1	3,1	3,9

∑REE	259,3	759,2	807,3	758,4	774,0	388,1	779,5
$(La/Yb)_N$	0,24	0,19	0,24	0,20	0,22	0,69	0,20
Eu/Eu*	0,0045	0,097	0,037	0,041	0,038	0,0056	0,047
$TE_{1,3}$	1,41	1,42	1,46	1,54	1,52	1,5	1,49

Примечание. В таблице содержания элементов нормализованы по хондриту С1 [15, с.224]. Eu*= $(Sm_N+Gd_N)/2$. $TE_{1,3}$ – тетрадный эффект фракционирования REE как среднее между первой и третьей тетрадами по [16, с.501].

Ферро-колумбит характеризуется резким преобладанием тяжёлых над лёгкими РЗЭ (колебания $(La/Yb)_N$ находятся в пределах 0,19–0,69) при довольно высоком варьировании суммы редких земель (от 259,3 до 807,3 г/т). Характерны также повышенные концентрации Ti, Y, Sc и тяжёлых лантаноидов – Er, Yb.. Впечатляет очень контрастная негативная аномалия по европию (Eu/Eu* меняется в интервале от 0,0045 до 0,097). Во всех случаях в колумбите проявлен устойчивый ТЭФ РЗЭ М-типа ($TE_{1,3}$ изменяется от 1,41 до 1,54), свидетельствующий об активной роли во флюидах фтор-комплексов.

На спайдер-диаграмме (рис. 2) отчётливо видна контрастная отрицательная аномалия по европию и выпуклый характер кривых всех остальных лантаноидов, подтверждающих проявление тетрадного эффекта фракционирования РЗЭ М- типа.

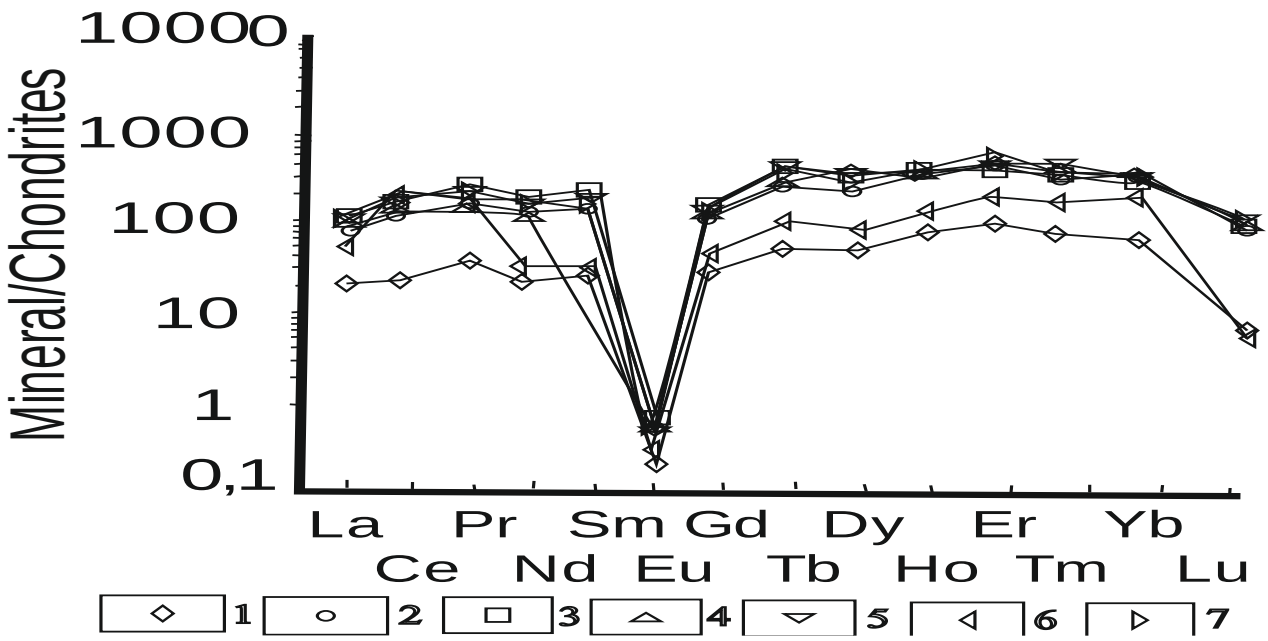

Рисунок 2. Срайдер-диаграмма для ферро-колумбита
Пегматитового проявления Устьянского массива
1-7 – номера проб колумбита

Ферро-колумбит Пегматитового проявления, как указано выше, характеризуется фракционированным распределением редкоземельных элементов с резким увеличением содержаний тяжёлых лантаноидов, и в первую очередь – иттербия. В связи с тем, что пегматиты проявление относятся к NYF (Nb-Y-F) типу, то возникает вопрос – а какова зависимость проявления ТЭФ РЗЭ и концентраций тяжёлого лантаноида Yb? Для этого составлена специальная диаграмма, позволяющая оценить зависимость указанных выше компонентов. Соотношение Yb – $TE_{1,3}$ показывает, что с увеличением значений ТЭФ РЗЭ М-типа происходит увеличение и концентраций иттербия (рис. 3).

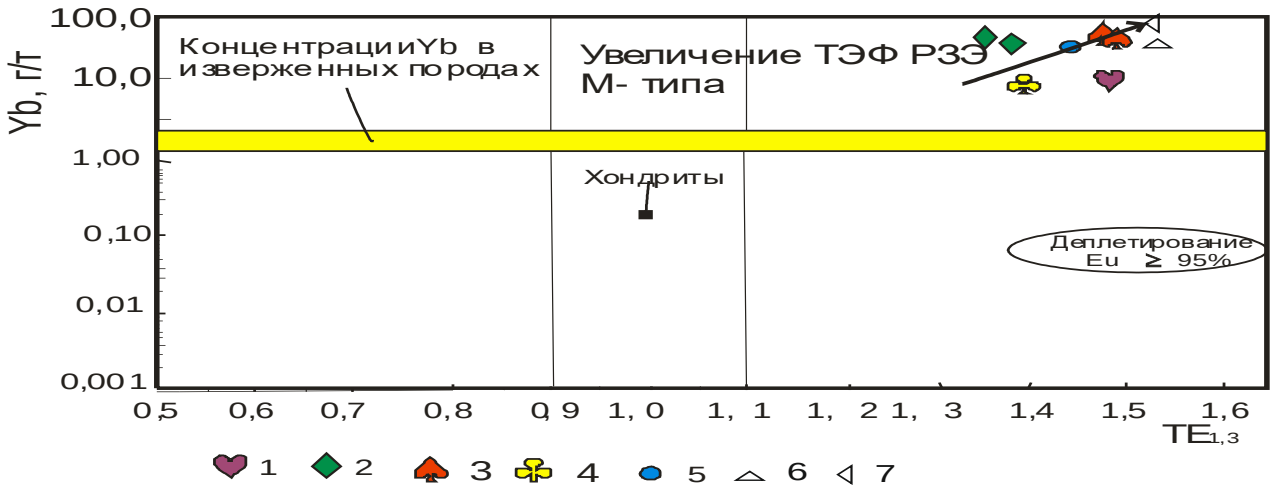

Рисунок 3. Диаграмма Yb – $TE_{1,3}$ для колумбита Пегматитового проявления
1-7 – номера проб колумбита

Выявленная зависимость подтверждает также прямую зависимость активности фтора в пегматитовых флюидах и увеличение концентраций Yb в колумбите, так как увеличение значений ТЭФ РЗЭ М- типа. связано с возрастанием содержаний фтора и активностью фтор-комплексов в пегматитовом расплаве на момент кристаллизации колумбита [17, с.48]. Известно, что фтор-комплексы являются главнейшими переносчиками многих металлов в магматогенных флюидах, в том числе и редкоземельных.

Интерпретация результатов

Геохимические особенности распределения элементов в колумбите Пегматитового проявления Устьянского массива показывают, что минерал следует относить к ферро-колумбиту, которому свойственны все особенности магматогенного генезиса. Кроме того, ферро-колумбит тесно ассоциирует с мусковитом, выделявшимся в пегматитовом процессе, для которого характерна высокая активность фтор-комплексов, о чём свидетельствует.проявление высоких значений ТЭФ РЗЭ М-типа.

На диаграмме Y/Ho – Zr/Hf все пробы ферро-колумбита попадают в поле не подчинения заряд-радиус-контролируемого поведения элементов, что связано с аномальными физико-химическими условиями кристаллизации ферро-колумбита и обусловлено проявлением ТЭФ РЗЭ М- типа (рис. 4).

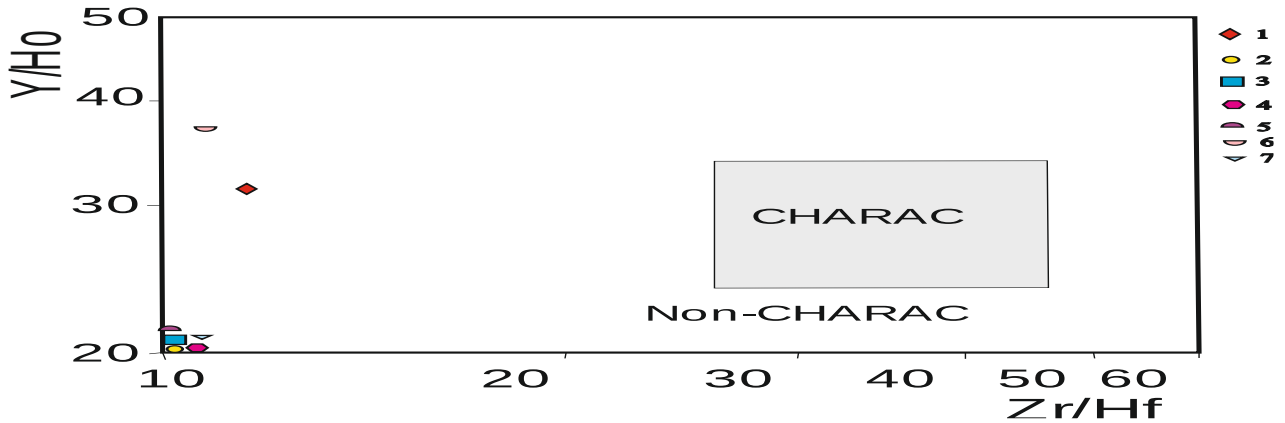

Рисунок 4. Диаграмма соотношений Y/Ho – Zr/Hf по [18, с.215] для ферро-колумбита Пегматитового проявления Устьянского массива
1-7 – номера проб колумбита

Следует отметить, что область распространения гранитоидов устьянского комплекса на территории Рудного Алтая весьма значительна и требует постановки поисковых и оценочных работ на выявление редкометалльно-редкоземельных пегматитов, несущих в себе ряд стратегических металлов, остро-дефицитных в России.

Заключение

Колумбит Пегматитового проявления Устьянского массива относится к ферро-колумбиту и характеризуется повышенными концентрациями Mn, Ti, I. В минерале проявлены негативная аномалия европия и тетрадный эффект фракционирования РЗЭ М- типа. По химизму все пробы ферро-колумбита не подчиняются заряд-радиус-контролируемого поведения химических элементов, что связано с аномальными параметрами магматогенных флюидов пегматито-образования.

Список литературы:

1. Wise M.A., Francis C.A., Cˇerný, P. Compositional and structural variations in columbite-group minerals from granitic pegmatites of the Brunswick and Oxford Fields, Maine: Differential rends in F-poor and F-rich environments // Canadian Mineralogist, 2012. – V. 50. – P. 1515–1530.

2. Гусев А.И. Редкометалльные пегматиты Центрально-Азиатского складчатого пояса // Природные ресурсы Горного Алтая: геология, геофизика, экология, минеральные, водные и лесные ресурсы Алтая. – Горно-Алтайск, 2016.- № 1-2. –С..26-39.

3. Novak M., Cˇerný P. Niobiun-tantalum oxide minerals from complex granitic pegmatites in the Moldanubicum, Czech Republic: Primary versus secondary compositional trends // Canadian Mineralogist, 1998. – V. 36.-P. 659–672.

4. Belkasmi M., Cuney M., Pollard P.J. Chemistry of the Ta-Nb-Sn-W oxide minerals from the Yichun rare metal granite (SE China): Genetic implications and comparison with Moroccan and French Hercynian examples // Mineralogical Magazine, 2000. – V. 64. – P. 507–523.

5. Huang X.L., Wang R.C., Chen X.M., Hu H, Liu C.S. Vertical variations in the mineralogy of the Yichun topaz-lepidolite granite, Jiangxi Province, southern China // Canadian Mineralogist, 2002. – V. 40. -P. 1047–1068.

6. Kontak D.J. Nature and origin of a LCT-suite pegmatite with latestage sodium enrichment, Yarmouth County, Nova Scotia: I. Geological setting and petrology //Canadian Mineralogist, 2006. – V. 44.- P. 563–598.

7. Van Lichtervelde M., Salvi S., Beziat D., Linnen R.L.Textural features and chemical evolution in tantalum oxides: magmatic versus hydrothermal origins for Ta mineralization in the Tanco Lower pegmatite, Manitoba, Canada // Economic Geology, 2007. -V. 102. -P. 257–276.

8. Martin R.F., De Vito C. The late-stage miniflood of Ca in granitic pegmatites: An open-system acid-reflux model involving plagioclase in the exocontact // Canadian Mineralogist, 2014. -V. 52. -P. 165–181.

9. Melcher F., Graupner T., Gäbler H., Sitnikova M., Henjes-Kunst F., Oberthür T., Gerdes A., Dewaele S. Tantalum- (niobium-tin) mineralization in African pegmatites and rare metal granites: Constraints from Ta-Nb oxide mineralogy, geochemistry and U-Pb geochronology // Ore Geology Reviews, 2015. -V. 64. -P. 667–719.

10. Timofeev A., Williams-Jones A.E. The origin of niobium and tantalum mineralization in the Nechalacho REE deposit, NWT, Canada // Economic Geology, 2015. – V. 110. –P. 1719–1735.

11. González L.T., Polonio G.F., Moro L.F.J., Fernández F.A., Contreras S.J.L., Benito M.M.C. Tin-tantalum-niobium mineralization in the Penouta deposit (NW Spain): Textural features and mineral chemistry to unravel the genesis and evolution of cassiterite and columbite group minerals in a peraluminous system // Ore Geology Reviews, 2017. – V. 81. -P. 79–95.

12. Wu M.Q., Samson I.M., Zhang, D.H. Textural and chemical constraints on the formation of disseminated granite-hosted W-Ta-Nb mineralization at the Dajishan deposit, Nanling Range, southeastern China // Economic Geology, 2017. – V. 112.-P. 855–887.

13. Zozulya D., Macdonald R., Bagi´nski B., Jokubauskas P. Nb/Ta, Zr/Hf and REE fractionation in exotic pegmatite from the Keivy province, NW Russia, with implications for rare-metal mineralization in alkali feldspar granite systems // Ore Geology Reviews, 2022. – V. 143. 104779.

14. Liu T., Jiang Sh.-Y., Su H.-M., Cao M.-Y. Petrogenesis of Ta-Nb mineralization related Early Cretaceous Lingshan granite complex, Jiangxi Province, southeast China: Constraints from geochronology, whole-rock and in-situ mineral geochemistry, and Nd-Hf isotopic compositions //Ore Geology Reviews, 2022. – V. 143. 104788.

15. Mc Donough W.F., Sun S. The composition of the Earth // Chem. Geol. 1995. -V. 120. – P. 223-253.

16. Irber W. The lanthanide tetrad effect and its correlation with K/Rb, Eu/Eu*, Sr/Eu, Y/Ho, and Zr/Hf of evolving peraluminous granite suites // Geochim Cosmochim Acta. 1999. – V.63. №3/4. – P. 489-508.

17. Гусев А.И., Гусев А.А. Тетрадный эффект фракционирования редкоземельных элементов и его использование в решении проблем петрологии гранитоидов // Успехи современного естествознания, 2011- № 5. – С.45-49.

18. Bau M., Dulski P. Comparative study of yttrium and rare-element behaviours in fluorine-rich hydrothermal fluids // Contrib. Mineral. Petrol, 1995. – V. 119. – P. 213-223.