Генетическая проблема кварца в титановых минералах Пижемского рудопроявления (Средний Тиман)

Голубева И.И.^{1,2}, Филиппов В.Н.¹, Шуйский А.С.¹, Бурцев И.Н.¹

¹ Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, iigolybeva2@yandex.ru ² Сыктывкарский государственный университет, Сыктывкар

Аннотация. Титановая руда в девонских палеороссыпях Среднего Тимана (Пижемского рудопроявления) представлена кварц-рутиловым, кварц-рутил-ильменитовым агрегатами, что создает большие проблемы в ее обогащении. Высокое количество кварца в титановых минералах и агрегатах является уникальной особенностью Пижемского месторождения и обусловлено метаморфогенным генезисом этих минералов. Рутиловый лейкоксен, ильменит, рутил-ильменитовый агрегат в виде пойкилобласт с хорошо выраженными пойкилитовыми и гелицитовыми структурами, обусловленными многочисленными включениями кварца, кристаллизуются в парасланцах в условиях хлоритовой субфации зеленосланцевой фации регионального метаморфизма. В результате денудации сланцев ильменит попадает в обстановку девонского палеобассейна, где подвергается процессам гидратации, параллельно обогащаясь титаном. Ильменит постепенно переходит в минеральную фазу, близкую по химическому составу псевдорутилу. Позднее в результате гидротермальных изменений вмещающих песчаников псевдорутил замещается гидрооксидами железа.

Ключевые слова: Тиман, палеороссыпь, титановые минералы, кварц, генезис, региональный метаморфизм.

Genetic problem of quartz in titanium minerals of the Pizhemsky deposit (Middle Timan)

Golubeva I.I.^{1,2}, Filippov V.N.¹, Shuisky A.S.¹, Burtsev I.N.¹ ¹IG FRC Komi SC UB RAS, iigolybeva2@yandex.ru

² P. Sorokin Syktyvkar State University, Syktyvkar

Abstract. Titanium ores from the Devonian palaeoplacers of the Middle Timan (Pizhemsky deposit) is represented by quartz-rutile and quartz-rutile-ilmenite aggregates, which creates major problems in its beneficiation. The high amount of quartz in titanium ores is a unique feature of the Pizhemsky deposit and is caused by the metamorphogenic genesis of these minerals. Rutile leucoxene, ilmenite and rutile-ilmenite aggregates occur as porphyroblasts with clearly defined poikilitic and poikiloblastic textures due to numerous inclusions of quartz. They crystalline in shales under conditions of chloritic subfacies of greenschist facies of regional metamorphism. As a result of shale weathering, titanium aggregates and minerals get in the settings of the Devonian palaeobasin. Ilmenite in these aggregates undergoes hydration processes and gets simultaneously enriched in titanium. Ilmenite gradually converts to the mineral phase, which is chemically close to pseudorutile. Further, in result of hydrothermal alterations in host sandstones, the pseudorutile is replaced by iron hydroxides.

Keywords: Timan, palaeoplacer, titanium minerals, genesis, quartz, regional metamorphism.

Введение

Ильменитсодержащие парасланцы известны практически во всех складчатых областях и древних фундаментах. Например, на Кольском полуострове ильменит в количестве 0.5–2.0 % кристаллизуется в глиноземистых слюдистых кианит-ставролитовых кристаллических сланцах, в составе червутской и выхчуртской свит верхнеархейского возраста (рис. 1 a, b). И.В. Бельков еще в 1963 г. описывал в данных породах пластинчатые порфиробласты ильменита, с размерностью в диаметре 3.0–5.0 мм и толщиной 0.1–0.3 мм. Подобные крупные пластинки ильменита (в диаметре 1.0–20.0 мм и при толщине 0.01–2.0 мм), кристаллизующиеся в условиях хлорит-биотитовой субфации регионального метаморфизма (рис. 1 с, d), известны и в рифейских зеленосланцевых толщах Таймырской складчатой системы. Ильменит сохраняется до условий амфиболитовой фации, при переходе к которой замещается рутилом (Махлаев, Коробова, 1972). Необычный ильменит в виде пойкилобласт со структурами распада отмечается на Полярном Урале в рифейских ставролитгранат-биотитовых сланцах париквасьшорской свиты (рис. 1 е, f) (Голубева, 2007). Таким образом,



Рис. 1. Ильменитсодержащие кристаллические сланцы.

а – серицит-ставролитовый сланец с пойкилопорфиробластами ильменита (Кольский полуостров); b – порфиробласты ильменита с включениями кварца в серицит-ставролитовом сланце (Кольский полуостров, микрофотография без анализатора); с – хлорит-биотитовый сланец с ильменитом (Таймырская складчатая область); d – порфиробласты ильменита с пойкилитовыми включениями кварца в хлорит-биотитовом сланце (Таймырская складчатая область, микрофотография без анализатора); е – ильменитосдержащий гранат-биотитовый сланец (Полярный Урал, микрофотография без анализатора); f – BSE- изображение ильменита со структурами распада и гелицитовой, обусловленной включениями кварца (Полярный Урал).

Fig. 1. Ilmenite-bearing crystalline shales.

a – sericite-staurolite schist with ilmenite poikiloblasts (Kola Peninsula); b – ilmenite poikiloblasts with quartz inclusions in sericite-staurolite schist (Kola Peninsula, micrograph without analyzer); c – chlorite-biotite schist with ilmenite (Taimyr folded system); d – quartz inclusions in ilmenite porphyroblasts (Taimyr folding, micrograph without analyzer); e – garnet-biotite schist with ilmenite (Polar Urals, micrograph without analyzer); f – BSE-image of ilmenite with helicite texture (Polar Urals).

максимальное развитие ильменита отмечается в эпидот-амфиболитовой и амфиболитовой фациях регионального метаморфизма. Во всех случаях ильменит представлен пойкилобластами с обильными включениями кварца, захваченными при росте минерала.

Региональный метаморфизм Тиманского кряжа, прошедший на уровне пограничных серицитхлоритовой и хлорит-биотитовой субфаций, исключая северную часть этой территории, способствовал широкому проявлению именно низкотемпературной титановой минерализации, выраженной в порфиробластезе сагенитового рутила с постепенным замещением его ильменитом, вплоть до полных псевдоморфоз (рис. 2 a, b, c, e). Масштабное проявление низкотемпературной титановой минерализации на Тимане, так же как и в Таймырской складчатой области, позволило исследователям этих регионов (Кочетков, 1967; Махлаев, Коробова, 1972; Швецова, 1975; Калюжный, 1982; Игнатьев, Бурцев, 1997; Оловянишников, 1998; Лебедев, Землянский, 2016) установить замещение ильменитом пойкилопорфиробластов рутилового сагенита (лейкоксена) в условиях нарастающего метаморфизма.

Фактический материал и методы исследования

Фактическим материалом послужили парасланцы с титановой минерализацией рифейской толщи покьюской свиты Среднего Тимана и титановые минералы Пижемской девонской палеороссыпи. Состав титановых минералов определялся методом микрозондового анализа на сканирующем электронном микроскопе JSM–6400 JEOL.



Рис. 2. Титановые минералы в рифейских сланцах и девонских рудоносных песчаниках Пижемской палеороссыпи. а – порфиробласты кварц-рутилового лейкоксена в серицит-хлоритовых сланцах (микрофотография без анализатора); b – рутиловый сагенит (в сланце) с многочисленными включениями обломочного кварца. В центре сагенита наблюдается собирательная перекристаллизация рутила; с – порфиробласт рутилового лейкоксена с захваченными при росте включениями остроугольного обломочного кварца; d -.пластинка рутилового лейкоксена в Пижемской палеороссыпи; е - пойкилобласты ильменит-рутилового агрегата в серицит-хлоритовом сланце (микрофотография без анализатора); f -перекристаллизация рутилового сагенита в мономинеральные обособления. Лейкоксен (рутиловый сагенит), замещаемый ильменитом, приобретает гипидиоморфные формы («ильменитовый габитус»); g – начальная стадия замещения сагенитового рутила ильменитом; h – псевдоморфозы ильменита по рутилу; і – рутил-ильменитовый агрегат (лейкоксен). В ильмените отмечаются мелкие округлые перекристаллизованные включения кварца; ј – сагенитовый рутил замещается ильменитом. Включения кварца в сагените и ильмените различаются размерами и морфологией; к – пойкилобласты рутила с включениями кварца в углеродистых сланцах; 1 – пойкилобласт ильменита в сланце с включениями кварца; т – рутиловый и рутил – ильменитовый («псевдорутиловый») лейкоксен в рудоносном песчанике (микрофотография без анализатора); n – фрагмент резорбированного «псевдорутила» с «сотовой» структурой (результаты анализов в точках представлены в таблице 2; о – зональное замещение «псевдорутила» трехвалентным железом и марганцем (результаты анализов в точках представлены в таблице 3).

Примечание: фотографии b; c; d; f; g; h; j; k; l; m; о – сделаны в режиме упруго-отраженных электронов.

Fig. 2. Titanium minerals in Riphaean schists and Devonian ore-bearing sandstones of the Pizhemskaya palaeoplacer. a – quartz-rutile leucoxene porphyroblasts in sericite-chlorite schists (micrograph without analyzer); b – rutile sagenite (in schist) with numerous inclusions of detrital quartz. The total recrystallization of rutile is observed in the centre; c – rutile leucoxene porphyroblast with acute-angled detrital quartz inclusions captured during the growth; d – plates of rutile leucoxene in the Pizhemsky palaeoplacer; e – poikiloblasts of an ilmenite-rutile aggregate in a sericitechlorite schist (micrograph without analyzer); f – recrystallization of rutile sagenite into monomineral segregations. Leucoxene (rutile sagenite) replaced by ilmenite obtains hipidiomorphic forms (an «ilmenite habit»); g – initial stage of substitution of sagenite rutile with ilmenite; h – ilmenite pseudomorphs after rutile; i – rutile-ilmenite aggregate (leucoxene). Ilmenite contains small rounded recrystallized quartz inclusions; j – sagenitic rutile is replaced by ilmenite. Quartz inclusions in sagenite and ilmenite differ in size and shape; k – rutile poikiloblasts with quartz inclusions in carbonaceous shales; l – ilmenite poikiloblast in shale with quartz inclusions; m – rutile leucoxene and rutile – ilmenite («pseudorutile») leucoxene in ore-bearing sandstone (micrograph without analyzer); n – fragment of resorbed «pseudorutile» with a «honeycomb» texture (analysis results in Table 2.); o – zonal substitution of «pseudorutile» with Fe+3 and Mn (analysis results in Table 3). Note: pictures b; c; d; f; g; h; j; k; l; m; o are taken in the mode of elastically reflected electrons.

Особенности титановой минерализации в парасланцах Тимана

Метаморфогеннные докембрийские зеленосланцевые толщи (с мощностью 1700-3900 м) Среднего Тимана представлены четласской, быстринской, кислоручейской и вымской сериями, входящими в разные структурно-формационные зоны позднего протерозоя. Как правило, во всех докембрийских парасланцах (метакварцитопесчаниках, метаалевролитах и метапелитах) присутствуют в разной мере титановые минералы. Титановая минерализация с прогрессивным процессом замещения ильменитом сагенитового рутилового лейкоксена наглядно демонстрируется в парасланцах покьюской свиты Вымского выступа, представляющего собой выведенную на поверхность по надвигу (Центрально-Тиманскому глубинному разлому) пластину, сложенную породами вымской серии среднего рифея. Обнажения покьюской свиты, входящей в вымскую серию, представляют собой скальные выходы в правом борту реки Покью высотой до 15-20 метров. Толща покьюской свиты сложена светло-серыми кварцито-песчаниками, серо-зелеными глинистыми, алевропелитовыми и алевритовыми сланцами с прослоями углеродистых разновидностей. Нередко наблюдается ритмичное (флишеподобное) переслаивание этих пород. Значения количества оксидов титана в сланцах колеблется в пределах 0.65-1.28 масс. %. В случае присутствия углеродистого вещества содержание оксидов титана возрастает до 1.66-1.98 масс. %. Титановые минералы обнаружены в серицит-хлоритовых метапелитовых и метаалевропелитовых парасланцах. Хлорит во всех случаях представлен высокожелезистым клинохлором. Кристаллизующиеся пластинки лейкоксена представляют собой сагенитовую сетку рутила, плотно сросшегося с кварцевыми зернами, захваченными при формировании рутилового агрегата (рис. 2 b, c, d). Самые крупные пластинки (лепешки) лейкоксена имеют в диаметре 0.6 мм и толщину 0.2 мм. Количество кварцевых пойкилитовых включений в сагенитовом рутиле (лейкоксене) может составлять 40–60 % (рис. 2 с). Края рутилового лейкоксена имеют заливообразные, как бы «разъеденные», очертания за счет захваченных при росте обломков зерен кварца. Кварц-рутиловый лейкоксен в петрографических шлифах имеет черно-бурый цвет с хорошо видимыми включениями кварца (рис. 2 а). Длиннопризматический рутил в лейкоксеновом сагенитовом агрегате за счет процесса изоморфизма постепенно замещаются ильменитом с сохранением морфологии замещаемого минерала (рис. 2 g, h). Параллельно с развитием ильменита по рутилу в сагените идет собирательная перекристаллизация тонкоигольчатого рутила в мономинеральные обособления (рис. 2 b, i). Неровные края изометричных лейкоксеновых агрегатов в условиях процессов перекристаллизации рутила и замещения его ильменитом постепенно сглаживаются и приобретают прямолинейность. Таким образом, рутиловый лейкоксен замещаемый ильменитом, постепенно приобретает гипидиоморфные формы шестигранника «ильменитового габитуса» (рис. 2 f, i). Обращает внимание резкое сокращение пойкилитового кварца в участках развития ильменита и перекристаллизованного игольчатого рутила. При этом пойкилитовый кварц значительно уменьшается в размерах, теряет первичные угловатые обломочные формы и приобретает новые округлые каплевидные очертания (рис. 2 h, i, j, l). Размеры полных псевдоморфоз ильменита по сравнению с лейкоксеновыми пластинками значительно сокращаются и не превышают в диаметре 0.2 мм. В парасланцах ильменит по процентному содержанию значительно уступает рутиловым и рутил-ильменитовым агрегатам (лейкоксенам), являющимся доминирующими составляющими в титановой руде девонской пижемской палеороссыпи Среднего Тимана. Углеродистые сланцы характеризуются несколько другой титановой минерализацией, представленной отдельными относительно крупными (по длине до 0.15 мм) удлиненными монокристаллами рутила, представляющие собой также порфиробласты с пойкилитовыми включениями кварца (рис. 2 k).

Изучение химического состава титановых минералов показало, что в сагенитовом рутиле, как правило, содержатся примеси ванадия в количестве 0.6–0.95 масс. %, реже железа – от 0 до 0.96 масс. %. В рутиле, образованном при собирательной перекристаллизации сагенита, элементы-примеси не обнаружены. В ильмените во всех случаях отмечается примесь MnO в количестве до 3.18 масс. % (табл.1). Высокие содержания марганца в ильмените зеленых парасланцев Тимана и, соответственно, в палеороссыпи, объясняется метаморфогенным генезисом минерала. Более того, метаморфогенный ильменит, кристаллизовавшийся в зеленых сланцах, имеет самые высокие показатели по содержанию марганца, а в условиях нарастающего температурного режима регионального метаморфизма содержание марганца в минерале резко падает (Голубева, 2011). Ванадий, являющийся типичным элементом-примесью для магматогенного ильменита, в данном метаморфогенном ильмените обнаруживается в единичных случаях (0–0.39 масс. %.).

Таблица 1. Химический состав ильменита в рутил-ильменитовых агрегатах и в виде монокристаллов в парасланцах покьюской свиты (масс. %). Table 1. Chemical composition of ilmenite in rutile-ilmenite aggregates and as monocrystals in parashales of the Pokyukskaya Formation (wt. %).

Номер образца	9ш				30ш				17-8 ш		
Номера зерен и точек	2.1	7.1	7.2	5.1	4.1	2.1	3.1	4.1	5.1	5.3	9.5
TiO ₂	54.85	53.62	52.72	53.8	52.62	52.4	53.82	54.49	54.0	52.77	51.99
Fe ₂ O ₃	39.84	38.82	42.52	43.60	44.96	43.69	43.81	41.75	43.02	42.21	46.18
MnO	2.74	3.21	2.28	3.18	2.77	2.04	2.2	2.44	2.2	2.63	0.37
V ₂ O ₅	-	-	_	-	-	_	_	_	0.39	-	_

 $\begin{array}{l} 2.1-Fe_{1.07}\,Mn_{0.06}\,Ti_{1.07}\,O_{3};\,7.1-Fe_{0.86}\,Mn_{0.07}\,Ti_{1.07}\,O_{3};\,7.2-Fe_{0.92}\,Mn_{0.05}\,Ti_{1.03}\,O_{3};\\ 2.1-Fe_{0.94}\,Mn_{0.04}\,Ti_{1.02}\,O_{3};\,3.1-Fe_{0.93}\,Mn_{0.054}\,Ti_{1.03}\,O_{3};\,4.1-Fe_{0.89}\,Mn_{0.05}\,Ti_{1.05}\,O_{3};\\ 5.1-Fe_{0.93}\,Mn_{0.05}\,V_{0.01}\,Ti_{1.02}\,O_{3};\,5.3-Fe_{0.9}\,Mn_{0.06}\,Ti_{1.04}\,O_{3};\,9.5-Fe_{0.99}\,Mn_{0.01}\,Ti_{1.00}\,O_{3}\,.\end{array}$

Габлица 2. Химический	состав гидратированного	ильменита (р	оис. 2 n)
в Пижемской	девонской палеороссыпи	(масс. %).	· · · · ·

Номер точки в зерне	3.1	3.2	3.3	3.4
TiO ₂	54.66	60.69	60.08	55.01
Fe ₂ O ₃	29.73	32.38	31.02	30.21
MnO	1.68	1.61	1.85	1.38

3.1 – Fe 2.08 Mn0.12 Ti 3.4O9; 3.2 – Fe 2.05 Mn0.1Ti 3.4O9; 3.3 – Fe 1.95 Mn0.12 Ti 3.4O9; 3.4 – Fe 1.94 Mn0.09 Ti 2.9O9.

В условиях денудации ильменит, находящийся в составе титанового агрегата или в виде мономинеральной формы, подвергается гипергенным изменениям, проявляющихся в изменениях химического состава и структурных особенностей. Ильменит за счет гидратации увеличивается в объеме, что приводит к его растрескиванию по многочисленным пересекающимся криволинейным трещинам с образованием своеобразной сотовой (мозаичной) структуры (рис. 2 n). В экзогенных условиях меняется и химический состав за счет окисления железа с последующим его выносом и одновременным обогащением титаном (табл. 2). Измененный ильменит по химическому составу становится близким к псевдорутилу (Fe₂Ti₂O₉), но с неустановленной до сегодняшнего дня четко выраженной кристаллической структурой (Понарядов, 2017). В «псевдорутиле» за счет последующей гидротермальной переработки вмещающих его песчаников по трещинам резорбированного минерала просачиваются растворы, приводящие к неравномерному пятнистому распределению основных элементов. Химический состав меняется в сторону ожелезнения, уменьшения титана и увеличения содержания марганца до 3.54 масс. % (табл. 3). Данный процесс наглядно демонстрируется на BSE-изображении, где изменчивость концентраций элементов фиксируется в виде зональности, обусловленной контрастностью изображения электронного снимка (рис. 2 о).

Таблица 3.Химический состав зонального гидратированного ильменита (рис. 2 о) в Пижемской девонской палеороссыпи (в масс.%).

Номер точки в зерне	5.1 (центр)	5.2 (край)	5.3 (центр)	5.4 (край)	5.5 (центр)	5.6 (край)
TiO ₂	61.87	57.55	61.32	53.08	63.09	55.87
Fe ₂ O ₃	25.07	29.57	24.59	55.87	30.95	55.87
MnO	0.73	3.54	0.87	2.82	0.79	0.79

Table 3. Chemical composition of zoned hydrated ilmenite (Fig. 2 o) in the Devonian Pizhemsky palaeoplacer (wt. %).

 $5.1-Fe\ 1.57\ Mn0.05\ Ti\ 3.5O9;\ 5.2\ -Fe\ 1.85\ Mn0.22\ Ti\ 3.2\ O9;\ 5.3-Fe\ 1.51\ Mn0.05\ Ti\ 3.4O9;$

5.4 - Fe 2.0 Mn0.2 Ti 3.3 O9; 5.5 - Fe 1.57 Mn0.05 Ti 3.5 O9; 5.6 - Fe 2.05Mn0.25 Ti 3.35 O9

Заключение

Высокое содержание кварца в титановых минералах девонских палеороссыпях Среднего Тимана (Пижемского рудопроявления) обусловлено их метаморфогенным генезисом. Титановые минералы кристаллизовались в пограничных условиях хлорит-биотитовой субфации зеленосланцевой фации регионального метаморфизма. На первой стадии титановой минерализации образуются порфиробласты рутилового сагенита с многочисленными пойкилитовыми включениями обломочного кварца. Ильменит при нарастании температуры замещает сагенитовые рутиловые порфиробласты, унаследовав кварцевые включения. Как правило, процесс замещения ильменитом рутилового лейкоксена проходит не до полных псевдоморфоз, поэтому в палеороссыпи ильменит в виде собственных зерен не является основной титановой рудой, а представлен составной частью ильменитрутилового агрегата. Ильменит в экзогенных условиях меняет химический состав в сторону обогащения титаном и переходит в минеральную фазу подобную псевдорутилу без четко выраженной кристаллической структуры. На стадии гидротермального преобразования рудовмещающего песчаника «псевдорутил» обогащается закисным железом и марганцем.

Литература

- 1. Бельков И.В. Кианитовые сланцы свиты Кейв. М. Изд-во: АН СССР. 1963. 320 с.
- 2. Игнатьев В.Д., Бурцев И.Н. Лейкоксен Тимана. СПб. Изд-во: Наука. 1997. 213 с.
- 3. Калюжный В.А. Геология новых россыпеобразующих метаморфических формаций. М. Изд-во: Наука. 1982. 261 с.
- 4. Кочетков О.С. Акцессорные минералы в древних толщах Тимана и Канина. Л. Изд-во: Наука. 1967. 119 с.
- 5. Лебедев В.А., Землянский В.Н. Рифейско-вендский складчатый фундамент Среднего Тимана. Ухта. Изд-во: УГТУ. 2016. 273 с.
- 6. Махлаев Л.В., Коробова Н.И. Генетические гранитоидные ряды докембрия Таймыра. Красноярское книжное издательство. 1972. 130 с.
- Голубева И.И., Махлаев Л.В. Элементы примеси в метаморфогенном ильмените // Минералогия Урала. 2011. Миасс – Екатеринбург. Изд-во: УрО РАН. 2011. С. 27–31.
- Голубева И.И., Афонькин М.М., Махлаев Л.В. Метаморфогенный ильменит в парасланцах харбейского комплекса (Полярный Урал) // Минералогия Урала – 2007. Миасс-Екатеринбург. Изд-во: УрО РАН. 2007. С. 156–160.
- Оловянишников В.Г. Верхний докембрий Тимана и полуострова Канин. Екатеринбург. Изд-во: УрО РАН. 1998. 163 с.
- 10. Понарядов А.В. Минералого-технологические особенности ильменит-лейкоксеновых руд Пижемского месторождения. Средний Тиман // Вестик ИГ Коми УрО РАН. № 1. 2017. Сыктывкар. С. 29-36. https:// doi.org/10.19110/2221-1381-2017-29-36.
- 11. Швецова И.В. Минералогия лейкоксена Ярегского месторождения Л. Изд-во: Наука. 1975. 125 с.