

УДК 552+552.13

Т. В. Каулина, Л. М. Лялина, В. Л. Ильченко

Последовательность образования REE-Th-U-минералов в Лицевском урановорудном районе Кольского региона

Для детализации последовательности образования редкоземельных, урановых и ториевых минералов проведено петрографическое и минералогическое изучение процессов REE-Th-U-минерализации в породах Лицевского урановорудного района Кольского региона. В качестве объекта исследования выбрано рудопоявление Дикое; использованы методы оптической и электронной микроскопии с последующим микронзондовым анализом, что позволило выявить взаимоотношения минералов и последовательность их кристаллизации. В монцодиоритовых жилах и вмещающих их биотитовых гнейсах установлены акцессорные минералы, представленные монацитом-(Ce), уранинитом, цирконом, апатитом, торитом, которые находятся в тесной ассоциации друг с другом, но сформировались на разных стадиях образования и преобразования вмещающих пород. Монацит-(Ce) с высоким содержанием тория (9–10 %) в ассоциации с апатитом развивается на магматическом этапе кристаллизации монцодиоритов как в самих жилах, так и по мелкозернистой массе минералов в пластинах биотита во вмещающих гнейсах. Вместе с ними в монцодиоритовых жилах кристаллизуется магматический циркон с повышенным содержанием урана и тория. В результате гидротермально-метасоматических процессов в жилах происходит образование уранинита, содержащего примеси серы, иттрия и кальция и приуроченного к участкам грануляции плагиоклаза. В это же время во вмещающих биотитовых гнейсах происходит образование бесструктурных кайм циркона с высоким содержанием кальция, железа, гафния. Развитие кайм гальгенбергита и англезита вокруг зерен уранинита отражает последующие наложенные гидротермальные процессы.

Ключевые слова: уранинит, монацит, редкоземельные минералы, Лицевский рудный район

Информация о статье: поступила в редакцию 27.12.2018; получена после доработки 04.03.2019

Введение

Лицевский урановорудный район, расположенный к северу от Печенгской структуры [1], является одним из наиболее перспективных в отношении добычи урана районов в Кольском регионе [2]. В Лицевском районе было выделено несколько типов урановой и сопутствующей минерализации, наиболее ранней из которых считается REE-Th-U-минерализация (2,75–2,65 млрд лет) в пегматоидных гранитоидах и кварц-полевошпатовых метасоматитах [1]; также описаны U-минерализация (2,2–2,1 млрд лет) в хлорит-альбитовых метасоматитах и альбититах, Th-U-минерализация в кварц-альбит-микроклиновых и кварц-микроклиновых метасоматитах (1,85–1,75 млрд лет) и U-минерализация (400–300 млн лет) в хлорит-гидрослюдисто-альбитовых метасоматитах [1]. Последующие геохронологические исследования ранней минерализации показали, что возраст монацита в жилах пегматоидных гранитов равен 2,55 млрд лет, а возраст уранинита в этих же жилах – 2,23 млрд лет [3]. Возраст уранинита из кварц-полевошпатового метасоматита, определенный с помощью масс-спектрометра SHRIMP II равен $1\,825 \pm 20$ млн лет [4]. Таким образом, разновозрастная REE-Th-U-минерализация не является архейской. Для детализации последовательности образования редкоземельных, урановых и ториевых минералов в породах Лицевского района было проведено петрографическое и минералогическое изучение рудоносных пегматитов и вмещающих пород на участке Дикое, который представляет собой одно из наиболее крупных рудопоявлений с ранней REE-Th-U-минерализацией.

Геология Лицевского рудного района и рудопоявления Дикое

Лицевский район расположен в северо-восточной части Кольского региона в зоне сочленения Центрально-Кольского и Мурманского террейнов. Находясь на пересечении тектонических и разломных зон, Лицевский район имеет сложное мозаично-блоковое строение (рис. 1). В расположении участков урановой минерализации большую роль играет структурный контроль, поскольку основная часть урановых рудопоявлений расположена в местах пересечения разломных и сдвиговых зон (зонах катаклаза и брекчирования) как наиболее проницаемых участках. Одним из крупных рудопоявлений, на которых была выявлена ранняя REE-Th-U-минерализация и были сосредоточены наши исследования, является рудопоявление Дикое, расположенное в районе одноименного озера на пересечении Титовско-Урагубской и Лицко-Арагубской тектонических зон (рис. 1).

Участок Дикое сложен сильно деформированными и мигматизированными биотитовыми, гранат-биотитовыми и двуслюдяными гнейсами кольской серии архея с телами плагиогранитов, прослоями амфиболитов и дайками метадолеритов (рис. 2). На участке выявлено два поля развития тел пегматоидных

гранитоидов и кварц-полевошпатовых метасоматитов с максимальным содержанием урана 0,2 % [1; 2; 4]. Большинство тел имеют жило- и линзообразную форму (протяженностью до 250 м, мощностью до 15 м) и согласно залегают в сложнослоистых гнейсах кольской серии. По данным бурения, линзо- и гнездообразный характер распределения урановой минерализации сохраняется до глубины 500 м [1]. Кварц-полевошпатовые метасоматиты представляют собой апогранитоидные метасоматиты и отличаются от жильных пегматоидных гранитоидов неоднородностью строения тел и большей проявленностью процессов перекристаллизации. Считается, что именно с кремниево-калиевым метасоматозом связано появление урановых минералов, температура образования метасоматитов оценивается в интервале 550–600 °С [5].

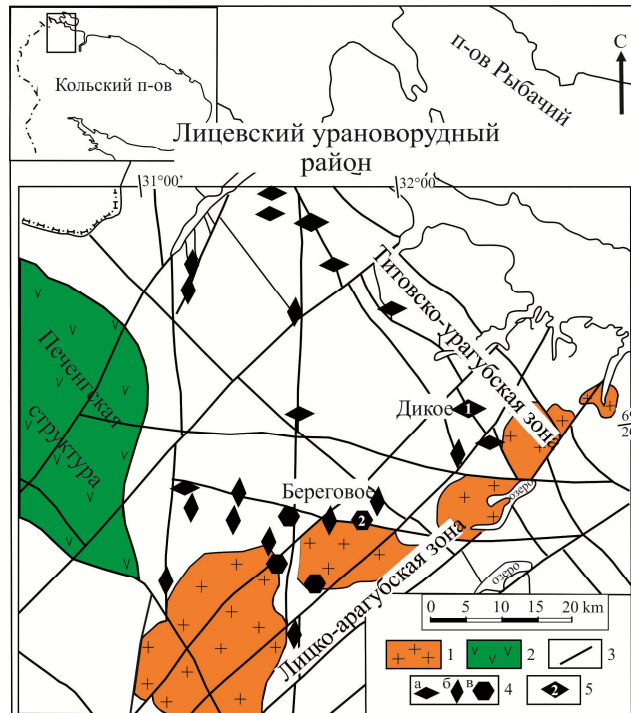


Рис. 1. Схема Лицевского района [1] с участками уранового оруденения: 1 – граниты и гранодиориты лицко-арагубского комплекса; 2 – вулканогенно-осадочные породы Печенгской структуры; 3 – разломы; 4 – типы уранового оруденения: REE-Th-U – в пегматоидных гранитоидах и кварц-полевошпатовых метасоматитах (а); U – в хлорит-альбитовых метасоматитах и альбититах (б); U – в альбит-гидрослюдисто-хлоритовых метасоматитах (в); 5 – участки работ

Fig. 1. Scheme of the Litsa area [1] with uranium occurrences: 1 – granite-granodiorites of the Litsa-AraGuba complex; 2 – volcanosedimentary rocks of the Pechenga Structure; 3 – faults; 4 – types of U mineralization: a – REE-Th-U, in pegmatoid granites and quartz-plagioclase metasomatites; б – U, in chlorite-albite metasomatites and albitites; в – U, in albite-hydromica-chlorite metasomatites; 5 – the studied areas

Геологическая схема участка Дикое и места обнажения пегматоидных жил с повышенным радиоактивным фоном приведены на рис. 2. Жилы мощностью до 50 см, сложенные массивными крупнозернистыми породами, развиты в биотитовых гнейсах кольской серии. По химическому и минеральному составу выделяются две разновидности пород: монцодиориты с преобладанием плагиоклаза и монцограниты с преобладанием кварца. Нами были отобраны пробы из пегматоидных монцодиоритов (рис. 2, ТК-19, ТК-19Б, ТК-20) и из вмещающих их биотитовых гнейсов (рис. 2, ТК-19-1Б).

Монцодиоритовые жилы представлены массивными гиганто- и крупнозернистыми породами с мелкозернистыми зонами и гипидиоморфнозернистой, участками бластокатакластической, структурой. Они состоят из плагиоклаза (нормативный плагиоклаз представлен олигоклазом) (55 %), кварца (10 %), микроклина (25 %), биотита (5 %) и мусковита (5 %). В качестве акцессорных минералов установлены апатит, монацит-(Се), циркон и сульфиды, представленные пиритом, молибденитом, халькопиритом, пирротинном, марказитом и галенином. Плагиоклаз образует крупные зерна с тонкими полисинтетическими двойниками, избирательно серицитизированные. Зерна плагиоклаза тектонизированы, двойники изогнуты, наблюдается волнистое погасание. С краев и по трещинам, а также вдоль двойниковых полос в этих крупных зернах наблюдается перекристаллизация с образованием мелких полигональных зерен. Кварц присутствует в мелкозернистой массе вместе с плагиоклазом, есть и редкие крупные зерна, окруженные перекристаллизованными мелкими. Биотит наблюдается между мелкими перекристаллизованными зернами плагиоклаза и кварца и замещается серо-зеленоватым хлоритом – пеннином. Микроклин образует мелкие

ксеноморфные зерна между кристаллами плагиоклаза, вторичный мусковит образует крупные чешуйки, развивающиеся в мелкозернистой массе вокруг крупных зерен плагиоклаза. В крупных зернах плагиоклаза наблюдаются редкие зерна эпидота. В интерстициях между мелкими зернами плагиоклаза и вокруг зерен эпидота развивается карбонат.

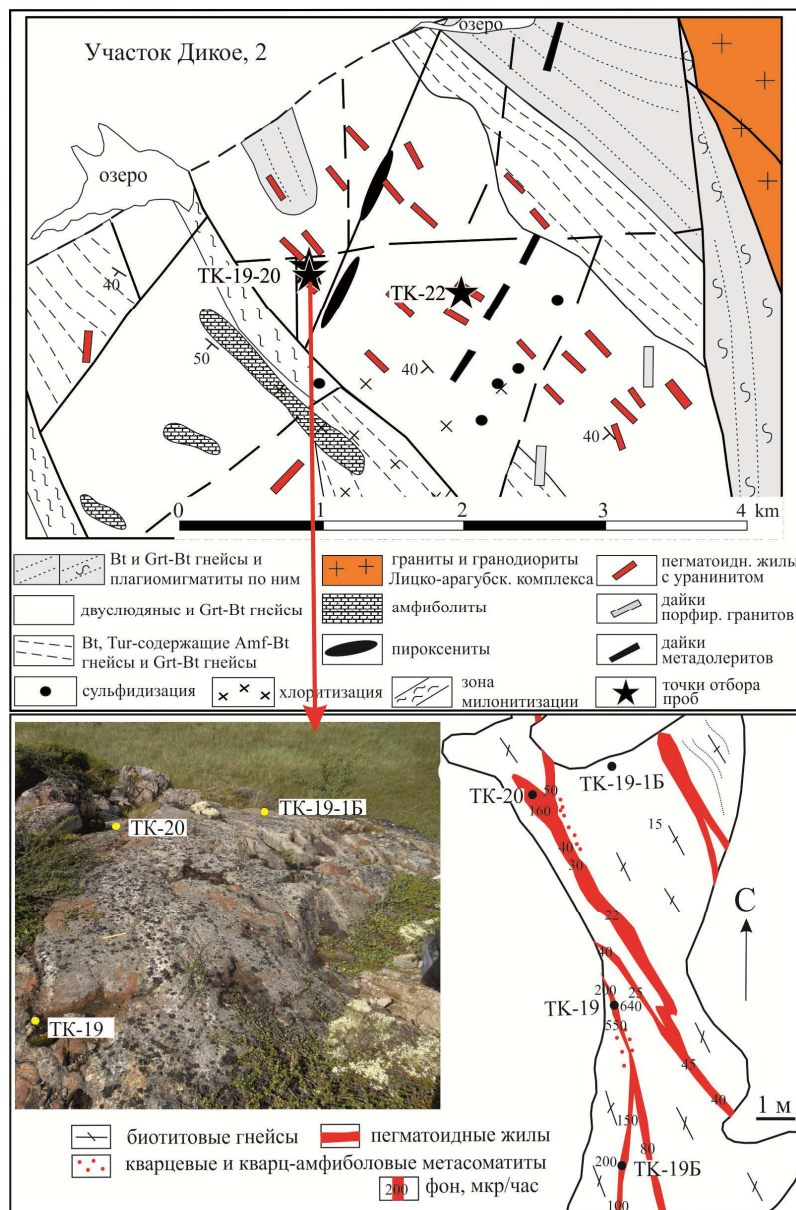


Рис. 2. Геологическая схема участка Дикое [4] с точками отбора проб. Обнажение биотитовых гнейсов с пегматоидными жилами с повышенным радиоактивным фоном, мкР/ч
 Fig. 2. Geological scheme of the Dikoe area [4] with sampling points and outcrop of biotite gneisses with pegmatoid veins with high radioactive phone ($\mu\text{R/h}$)

Вмещающие биотитовые гнейсы (образец ТК-19-1Б) характеризуются бластокатакlastической, гранобластовой и порфирокластовой структурами. Их основными минералами являются плагиоклаз (77 %), кварц (15 %); второстепенными – биотит (6 %), мусковит (2 %); акцессорными – циркон, монацит-(Ce), титанит и сульфиды. Крупные порфирокласты плагиоклаза вытянуты по сланцеватости. Границы порфирокластов нечеткие, с краев они перекристаллизованы и превращены в агрегат мелких полигональных зерен. Между порфирокластами наблюдаются мелкие зерна кварца, их скопления и более крупные редкие зерна с полосами излома. Мелкие чешуйки биотита располагаются в мелкозернистой массе между перекристаллизованными зернами кварца и плагиоклаза. Более крупный биотит облекает порфирокласты плагиоклаза. Мусковит образует тонкие, длинные, бесцветные чешуйки, которые развиваются по биотиту и по перекристаллизованной массе кварца и плагиоклаза. Кристаллы циркона отмечены в интерстициях или внутри зерен биотита, где также развивается титанит и выявлены крупные зерна монацита.

Материалы и методы

Изучение внутреннего строения минералов проводилось с использованием электронного сканирующего микроскопа LEO-1450 с энергодисперсионной приставкой XFlash-5010 Bruker Nano GmbH в Геологическом институте КНЦ РАН (г. Апатиты).

Определение химического состава минеральных фаз (уранинита и монацита-(Ce)) выполнено с помощью электронно-зондового микроанализатора Cameca MS-46 (ГИ КНЦ РАН, г. Апатиты) при ускоряющем напряжении на катоде 22 кВ, силе тока зонда 30–40 нА и диаметре электронного пучка 5 мкм. Время измерения составляло 10 с. В качестве эталонов применялись природные и синтетические стандарты: синтетический циркон (Zr L α и Si K α); чистый металл (HfL β ₁).

Состав циркона определялся с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-3400N с энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments X-Max20 в ресурсном центре "Геомодель" (СПбГУ). Обработка спектров производилась автоматически с использованием программного пакета AzTec Energy и методики TrueQ. В ходе исследования были выбраны следующие условия съемки: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 1,5 нА, время накопления спектра в точке – 30 секунд в точечном режиме. Количественный расчет спектров проведен с использованием стандартных образцов природных и синтетических соединений.

Результаты и обсуждение

Урановые и редкоземельные минералы выделялись в составе тяжелой фракции и изучались в искусственных аншлифах (эпоксидные шайбы), а также в обычных аншлифах. В жильных монциодоритах (пробы ТК-19, ТК-19Б и ТК-20) обнаружены в большом количестве уранинит и монацит (в соотношении 3 : 1). Уранинит наблюдается в сростках с монацитом-(Ce), апатитом и цирконом (рис. 3, а). На границе уранинита и плагиоклаза развиваются каймы гальгенбергита-(Ce) Ca(Ce, La)₂(CO₃)₄·H₂O и англезита PbSO₄ (рис. 3, б), также встречается казолит Pb(UO₂)SiO₄·H₂O.

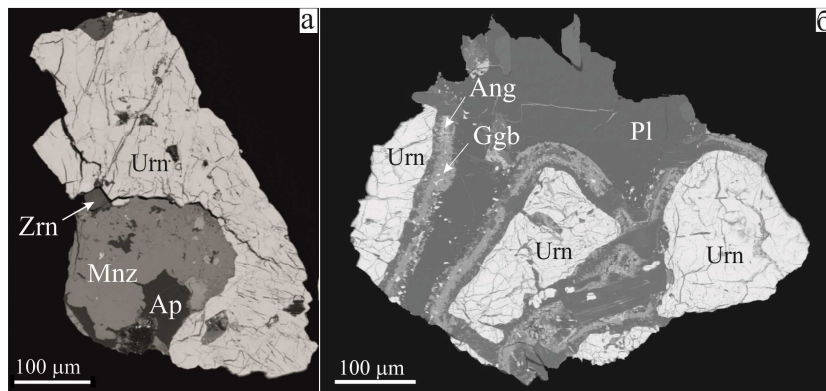


Рис. 3. Срастания уранинита Urn с монацитом-(Ce) Mnz, апатитом Ap и цирконом Zrn (а), развитие кайм гальгенбергита Ggb и англезита Ang между уранинитом и плагиоклазом (б) [6].

Проба ТК-19, искусственный аншлиф, SEM-, BSE-изображение
Fig. 3. Intergrowth of uraninite (Urn) with monazite (Mnz), apatite (Ap) and zircon (Zrn) (а); galgenbergite (Ggb) and anglesite (Ang) rims between uraninite and plagioclase (б). Sample TK-19, artificial plain section. SEM, BSE images. Mineral abbreviation from [6]

Морфология выделения монацита-(Ce) и апатита позволяет предположить их сингенетическое образование (совместную кристаллизацию) в стесненных условиях, на что указывают взаимные прорастания минералов и отсутствие собственной огранки (рис. 3, а). Уранинит, вероятно, образовался позднее и нарастал на эти апатит-монацитовые выделения. Циркон представлен самостоятельными кристаллами, для которых временные взаимоотношения с монацитом-(Ce), апатитом и уранинитом установить не удалось. Рост уранинита предположительно близок по времени к процессу грануляции плагиоклаза, поскольку зерна уранинита сцементированы плагиоклазовой матрицей (рис. 3, б). Развитие кайм гальгенбергита и англезита, а также кристаллизация казолита отражают последующие наложенные гидротермальные процессы, поскольку гальгенберит и казолит являются водосодержащими минералами.

Для монацита-(Ce) не выявлена внутрифазовая неоднородность (рис. 4), его химический состав приведен в табл. 1. Минерал обогащен легкими лантаноидами и содержит до 27 % Ce₂O₃, 11 % La₂O₃ и до 10 % Nd₂O₃. Высокое содержание тория в монаците (в нашем случае 9–10 %) характерно для магматического монацита в гранитах и пегматитах [7]. Уранинит представлен трещиноватыми, но относительно однородными по составу зернами (рис. 4, табл. 2). Точки микрозондового анализа выбирались на участках без трещин и включений. Уранинит содержит примеси серы, иттрия и кальция. Изотопный состав свинца в монаците и уранините показывает, что весь свинец в данных минералах радиогенный [3]. По трещинам

в уранините часто развивается галенит вместе с молибденитом; этот факт свидетельствует о том, что урановая минерализация тесно связана с сульфидной, но предшествует ей во времени.

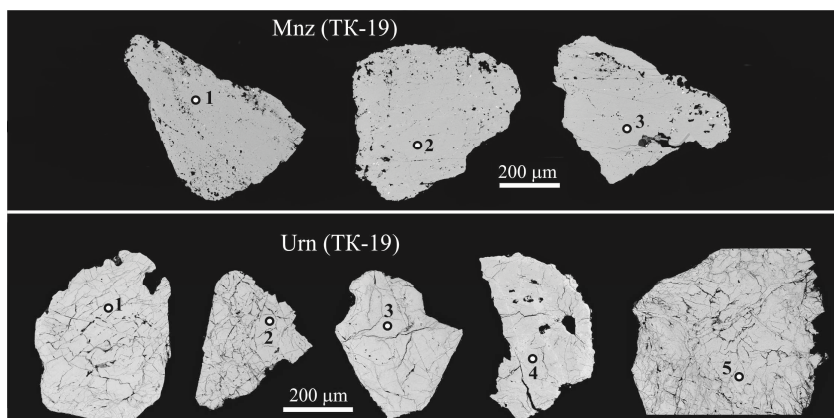


Рис. 4. Зерна монацита-(Ce) и уранинита с точками микрозондовых анализов. SEM- и BSE-изображение
Fig. 4. SEM, BSE image of monazite and uraninite with points of microprobe analysis

Таблица 1. Химический состав монацита-(Ce), мас.%
Table 1. Chemical composition of monazite-(Ce), wt%

| Проба ТК-19 (монцодиорит) | | | |
|--|---------------|-------|-------|
| Компонент | Номер анализа | | |
| | 1 | 2 | 3 |
| P ₂ O ₅ | 29,02 | 28,39 | 28,54 |
| SiO ₂ | 0,32 | 0,47 | 0,43 |
| ThO ₂ | 9,09 | 9,17 | 10,49 |
| UO ₂ | 0,70 | 1,24 | 2,02 |
| Y ₂ O ₃ | 1,76 | 2,88 | 2,71 |
| La ₂ O ₃ | 11,51 | 11,02 | 11,12 |
| Ce ₂ O ₃ | 26,55 | 23,96 | 22,25 |
| Pr ₂ O ₃ | 2,03 | 2,17 | 2,04 |
| Nd ₂ O ₃ | 9,93 | 9,95 | 9,36 |
| Sm ₂ O ₃ | 2,62 | 2,71 | 2,31 |
| Gd ₂ O ₃ | 2,01 | 2,12 | 2,17 |
| Dy ₂ O ₃ | 0,67 | 1,08 | 0,96 |
| Er ₂ O ₃ | 0,14 | 0,20 | 0,22 |
| CaO | 2,14 | 2,34 | 2,45 |
| PbO | 1,52 | 1,96 | 1,96 |
| Сумма | 99,99 | 99,66 | 99,01 |
| Коэффициент в формуле монацита (O = 4) | | | |
| P | 0,98 | 0,96 | 0,97 |
| Si | 0,01 | 0,02 | 0,02 |
| Сумма | 0,99 | 0,98 | 0,99 |
| Th | 0,08 | 0,08 | 0,10 |
| U | 0,01 | 0,01 | 0,02 |
| Y | 0,04 | 0,06 | 0,06 |
| La | 0,17 | 0,16 | 0,16 |
| Ce | 0,39 | 0,35 | 0,33 |
| Pr | 0,03 | 0,03 | 0,03 |
| Nd | 0,14 | 0,14 | 0,13 |
| Sm | 0,04 | 0,04 | 0,03 |
| Gd | 0,03 | 0,03 | 0,03 |
| Dy | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| Er | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Pb | 0,02 | 0,02 | 0,02 |
| Ca | 0,09 | 0,10 | 0,11 |
| Сумма | 1,03 | 1,05 | 1,03 |

Таблица 2. Химический состав уранинита, мас. %
Table 1. Chemical composition of uraninite according to microprobe analysis, wt%

| Проба ТК-19 (монцодиорит) | | | | | |
|---|---------------|-------|-------|-------|-------|
| Компонент | Номер анализа | | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| SO ₃ | 1,18 | 1,36 | 0,27 | 0,00 | 0,83 |
| UO ₂ | 80,63 | 76,72 | 80,69 | 81,13 | 77,57 |
| ThO ₂ | 1,46 | 1,81 | 1,49 | 1,49 | 1,45 |
| SiO ₂ | 0,11 | 0,09 | 0,23 | 0,64 | 0,17 |
| Y ₂ O ₃ | 0,80 | 0,60 | 0,73 | 0,70 | 0,65 |
| CaO | 0,15 | 0,22 | 0,62 | 2,22 | 0,35 |
| MnO | 0,00 | 0,00 | 0,20 | 0,22 | 0,24 |
| PbO | 16,16 | 18,07 | 14,67 | 11,25 | 17,06 |
| Сумма | 100,48 | 98,87 | 98,91 | 97,64 | 98,32 |
| Коэффициент в формуле уранинита (O = 2) | | | | | |
| S | 0,04 | 0,05 | 0,01 | 0,00 | 0,03 |
| U | 0,81 | 0,78 | 0,83 | 0,82 | 0,80 |
| Th | 0,01 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,02 |
| Si | 0,00 | 0,00 | 0,01 | 0,03 | 0,01 |
| Y | 0,02 | 0,01 | 0,02 | 0,02 | 0,02 |
| Ca | 0,01 | 0,01 | 0,03 | 0,11 | 0,02 |
| Mn | 0,00 | 0,00 | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| Pb | 0,20 | 0,22 | 0,18 | 0,14 | 0,21 |
| Сумма | 1,09 | 1,10 | 1,11 | 1,13 | 1,11 |

Во вмещающих монцодиоритовую жилу биотитовых гнейсах (проба ТК-19-1Б) REE-Th-U-ассоциация изучалась в аншлифах (рис. 5). Крупные пластины биотита содержат сегрегации мелких зерен монацита-(Ce), апатита, микроклина и гранулированных полигональных зерен плагиоклаза. В монаците-(Ce) отмечаются сингенетичные включения торита ThSiO₄. Петрографическое изучение шлифов показало, что радиоактивные минералы по большей части приурочены к биотиту. Грануляция и перекристаллизация плагиоклаза (и кварца) в гнейсах связаны с высокотемпературными процессами деформации. Развитие монацита-(Ce) и апатита происходило по этим мелкозернистым участкам породы, скорее всего, в результате воздействия магматического расплава (флюида) при образовании монцодиоритовых жил. На границе этих мелкозернистых сегрегаций отмечены развивающиеся по биотиту пластинки минерала группы хлорита (рис. 5, б), образование которого обычно связано с низкотемпературными процессами. Образование уранинита (рис. 3, б) также приурочено к участкам грануляции плагиоклаза, что свидетельствует о неоднократном проявлении процессов деформации в породах участка Дикое.

Циркон, выделенный из пробы жильных монцодиоритов (ТК-19Б) и вмещающих биотитовых гнейсов (ТК-19-1Б), имеет сложное внутреннее строение и представлен ядрами разной степени трещиноватости и разными каймами (рис. 6). Можно предполагать, что зерна 1–3 образовались при магматической кристаллизации жилы, а трещиноватое ядро в зерне 4 было захвачено из вмещающих гнейсов. Темные зоны изменения, проявленные в зерне 1, свидетельствуют о наложенных гидротермальных процессах после кристаллизации жилы. Состав циркона приведен в табл. 3.

Ядра и каймы циркона в гнейсах имеют другое строение: ядра меньшего размера с криволинейными границами (скорее всего, за счет растворения). Подобная картина отвечает процессам метасоматического замещения ядер при росте кайм по механизму "растворение – переосаждение", при котором между ядром и оболочкой могут образовываться зоны переходного состава [8]. Каймы темные бесструктурные, характерные для гидротермального циркона [9].

Изучение состава циркона (табл. 3) показало, что ядра циркона в гнейсах и жиле и сам магматический циркон в жиле в целом близки по составу, что характерно для магматического циркона из гранитов и гранодиоритов. Отличаются по составу темные бесструктурные каймы циркона в гнейсах. В них существенно выше содержание кальция, железа и гафния (и соответственно ниже величина отношения Zr/Hf), незначительно повышено содержание урана.

Высокое содержание урана (0,1–0,4 %) в цирконе (в ядрах и каймах) непременно приводит к нарушению его кристаллической решетки [10] и облегчает дальнейшие процессы изменения минерала [11]. Ядра циркона

в гнейсах почти полностью теряют кристаллографическую форму и превращаются в оплывшие остатки кристаллов (рис. 6), что свидетельствует об их достаточно легком растворении. Поскольку объем расплава, из которого кристаллизовались монцодиоритовые жилы, был небольшой, такое сильное растворение кристаллов циркона могло быть связано только с наложенными гидротермально-метасоматическими процессами. Образование кайм циркона, вероятно, происходило синхронно образованию уранинита в жилах.

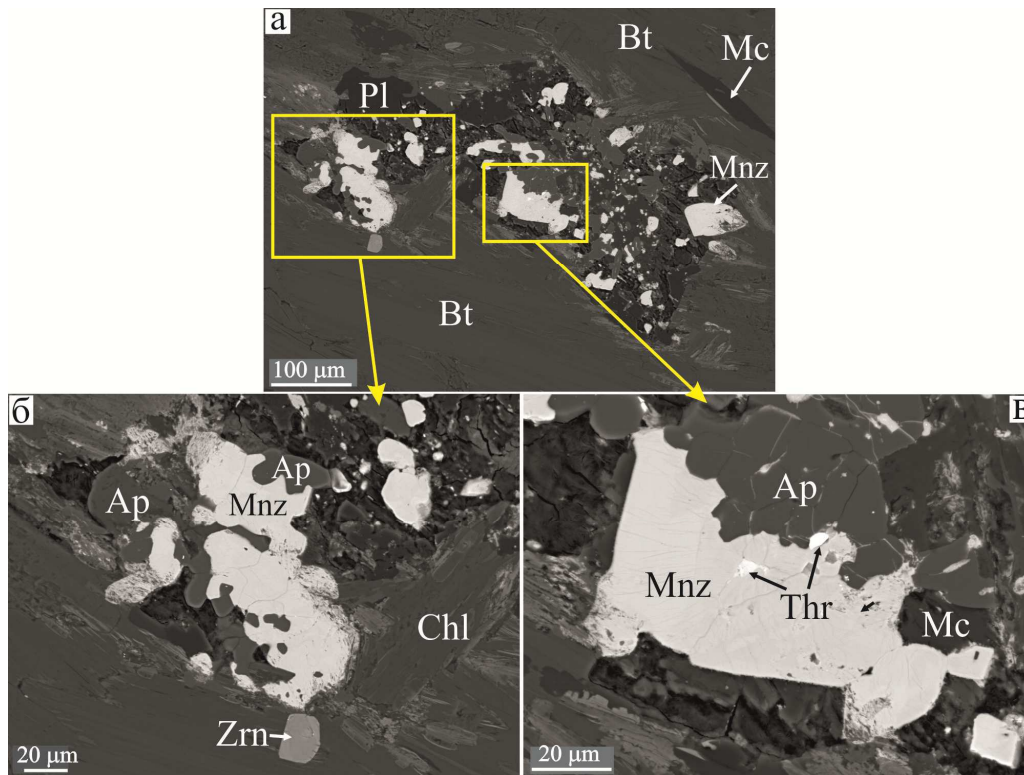


Рис. 5. Сегрегация аксессуарных минералов в крупных пластинах биотита Bt: монацит-(Ce) Mnz, апатит Ap, микроклин Mc, гранулированный плагиоклаз Pl, группа хлорита Chl, торит Thr. Проба ТК-19-1Б (биотитовый гнейс). Аншлиф, SEM- и BSE-изображение

Fig. 5. Segregation of accessory minerals in large biotite (Bt) plates: monazite-(Ce) (Mnz), apatite (Ap), microcline (Mc), granulated plagioclase (Pl), chlorite (Chl), thorite (Thr). Sample TK-19-1B – biotite gneiss. Polished sample. SEM, BSE images

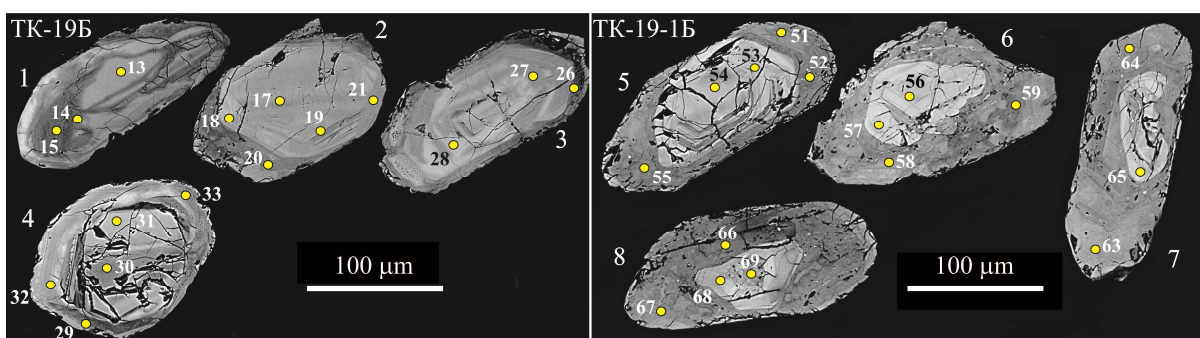


Рис. 6. Кристаллы циркона из монцодиоритовой жилы (TK-19Б) и биотитового гнейса (TK-19-1Б).

SEM- и BSE-изображение с точками микроэлементного анализа

Fig. 6. Zircon from the monzodiorite vein (TK-19B) and biotite gneiss (TK-19-1B).

SEM, BSE images with microprobe analysis points

Таблица 3. Химический состав циркона, мас. %
Table 3. Chemical composition of zircon, wt%

| Номер зерна | Номер точки | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | CaO | FeO | ZrO ₂ | HfO ₂ | ThO ₂ | UO ₂ | Сумма | Zr/Hf |
|-----------------------------------|-------------|--------------------------------|------------------|------|------|------------------|------------------|------------------|-----------------|--------|-------|
| Проба ТК-19Б (монцоидорит) | | | | | | | | | | | |
| 1 | 13 | 0 | 32,39 | 0,03 | 0 | 66,77 | 0,97 | 0,14 | 0 | 100,16 | 60 |
| 1 | 14 | 0,04 | 31,84 | 0,07 | 0,33 | 65,03 | 1,09 | 0,33 | 0,14 | 98,81 | 52 |
| 1 | 15 | 0,01 | 30,88 | 0,70 | 0,22 | 63,26 | 0,82 | 0,14 | 0,11 | 96,10 | 68 |
| 2 | 17 | 0,12 | 31,05 | 0,98 | 0,38 | 62,94 | 1,17 | 0,05 | 0,29 | 96,98 | 47 |
| 2 | 18 | 0 | 32,09 | 0,03 | 0 | 65,68 | 1,62 | 0,21 | 0 | 99,7 | 35 |
| 2 | 19 | 0,35 | 31,09 | 1,63 | 0,73 | 61,25 | 1,13 | 0,14 | 0,38 | 96,72 | 47 |
| 2 | 20 | 0,45 | 30,92 | 2,08 | 0,67 | 59,37 | 1,65 | 0 | 0,37 | 95,35 | 31 |
| 2 | 21 | 0 | 31,88 | 0,60 | 0,42 | 64,45 | 1,90 | 0,15 | 0,29 | 99,68 | 30 |
| 3 | 26 | 0,39 | 31,37 | 2,19 | 0,64 | 60,08 | 1,86 | 0,05 | 0,14 | 96,80 | 28 |
| 3 | 27 | 0,08 | 31,24 | 0,77 | 0,31 | 63,93 | 1,46 | 0 | 0,03 | 97,73 | 38 |
| 3 | 28 | 0,07 | 32,41 | 0 | 0 | 66,12 | 1,73 | 0 | 0 | 100,13 | 34 |
| 4 | 29 | 0,37 | 31,60 | 1,85 | 0,77 | 61,32 | 1,85 | 0,01 | 0,15 | 97,96 | 29 |
| 4 | 30 | 0 | 31,92 | 0,69 | 0,35 | 65,16 | 1,30 | 0,03 | 0,31 | 99,75 | 44 |
| 4 | 31 | 0,12 | 32,43 | 0,01 | 0 | 66,83 | 1,17 | 0,08 | 0,17 | 100,79 | 50 |
| 4 | 32 | 0 | 31,62 | 0,45 | 0,54 | 64,51 | 0,99 | 0,06 | 0,26 | 98,44 | 57 |
| 4 | 33 | 0 | 30,80 | 0,61 | 0,34 | 63,29 | 1,59 | 0 | 0 | 96,58 | 35 |
| Проба ТК-19-1Б (биотитовый гнейс) | | | | | | | | | | | |
| 5 | 51 | 0,63 | 31,21 | 1,90 | 0,49 | 59,16 | 1,72 | 0,05 | 0,40 | 96,07 | 30 |
| 5 | 52 | 0,60 | 31,05 | 1,81 | 0,51 | 59,58 | 1,74 | 0 | 0,24 | 95,75 | 30 |
| 5 | 53 | 0,34 | 31,74 | 0,73 | 0,33 | 64,08 | 1,11 | 0,13 | 0,24 | 98,63 | 50 |
| 5 | 54 | 0 | 32,88 | 0,19 | 0,12 | 67,12 | 1,11 | 0,02 | 0,12 | 101,62 | 53 |
| 5 | 55 | 0,68 | 30,62 | 1,53 | 0,41 | 58,09 | 1,75 | 0 | 0,42 | 93,81 | 29 |
| 6 | 56 | 0,09 | 33,00 | 0,02 | 0,02 | 67,81 | 1,10 | 0,10 | 0,16 | 102,29 | 55 |
| 6 | 57 | 0,61 | 31,63 | 1,92 | 0,13 | 61,10 | 1,42 | 0,22 | 0,83 | 98,06 | 37 |
| 6 | 58 | 0,19 | 30,76 | 2,16 | 0 | 61,51 | 1,92 | 0 | 0,57 | 96,77 | 28 |
| 6 | 59 | 0,73 | 30,16 | 1,91 | 0,09 | 59,19 | 1,65 | 0 | 0,50 | 94,32 | 31 |
| 7 | 63 | 0,52 | 30,13 | 1,77 | 0,46 | 58,41 | 1,67 | 0 | 0,09 | 93,09 | 30 |
| 7 | 64 | 0,80 | 30,48 | 2,24 | 0,54 | 56,29 | 1,59 | 0,03 | 0,35 | 92,78 | 31 |
| 7 | 65 | 0,07 | 32,06 | 0,20 | 0,3 | 66,32 | 1,40 | 0,02 | 0,03 | 100,41 | 42 |
| 8 | 66 | 4,42 | 30,11 | 1,31 | 6,36 | 44,11 | 1,36 | 0,04 | 0,41 | 91,74 | 28 |
| 8 | 67 | 0,70 | 31,03 | 2,04 | 0,63 | 58,76 | 1,80 | 0,17 | 0,16 | 95,43 | 28 |
| 8 | 68 | 0,11 | 31,98 | 0,89 | 0,27 | 64,49 | 1,38 | 0,16 | 0,32 | 99,67 | 41 |
| 8 | 69 | 0,27 | 32,12 | 1,02 | 0,39 | 64,31 | 1,17 | 0,10 | 0,26 | 99,81 | 48 |

Таким образом, на участке Дикое выявляется следующий порядок образования аксессуарных минералов: монацит-(Се) в ассоциации с апатитом растут на этапе кристаллизации монцоидоритов как в самих жилах, так и по мелкозернистой массе минералов в пластинах биотита во вмещающих гнейсах. Этот процесс имел место 2,6 млрд лет назад, судя по U-Pb-возрасту монацита [3]. Вместе с ними в монцоидоритах кристаллизуется магматический циркон. Затем 2,3 млрд лет назад [3] в жилах (возможно, и во вмещающих гнейсах) образуется уранинит. Температура кристаллизации монцоидоритов, рассчитанная по содержанию петрогенных элементов и циркония, составляет около 800 °С [12], температура образования метасоматитов с уранинитом на участке Дикое оценивается в 600–550 °С [5]. После образования уранинита (с неопределенным возрастным интервалом) развивается сульфидная минерализация. Низкотемпературные процессы в породах проявлены в образовании водосодержащих минералов: хлорита по биотиту и, вероятно, гальгенбергита и казолита.

Заключение

В результате изучения ранней для Лицевского урановорудного района REE-Th-U-минерализации в породах рудопроявления Дикое в монцоидоритовых жилах и вмещающих биотитовых гнейсах установлены аксессуарные минералы, представленные монацитом-(Се), уранинитом, цирконом, апатитом, торитом, которые находятся в тесной ассоциации друг с другом, но сформировались на разных стадиях образования и преобразовании вмещающих пород.

Петрографические и минералогические исследования показали, что ранняя REE-Th-U-минерализация развивается в несколько этапов: монацит в ассоциации с апатитом и цирконом образовался на этапе кристаллизации пегматоидных жил; в результате гидротермально-метасоматических процессов в пегматоидных жилах происходит образование уранинита, а во вмещающих биотитовых гнейсах – образование кайм циркона с высоким содержанием элементов-примесей.

Благодарности

Исследования выполнены в рамках государственного задания ГИ КНЦ РАН (№ 0226-2019-0052) и программы президиума РАН "Фундаментальные проблемы геолого-геофизического изучения литосферных процессов" с использованием оборудования ресурсного центра "Геомодель" Научного парка СПбГУ. Авторы выражают благодарность Н. Е. Козловой за конструктивные замечания по теме исследования.

Библиографический список

1. Савицкий А. В., Громов Ю. А., Мельников Е. В., Шариков П. И. Урановое оруденение Лицевского района на Кольском полуострове (Россия) // Геология рудных месторождений. 1995. Т. 37, № 5. С. 403–416.
2. Афанасьева Е. Н., Михайлов В. А., Липнер А. А. Ураноносность Кольского полуострова // Материалы по геологии месторождений урана, редких и редкоземельных металлов : информ. сб. М., 2009. Вып. 153. С. 18–27.
3. Kaulina T. V., Kalinin A. A., Il'chenko V. L., Gannibal M. A., Avedisyan A. A. [et al.]. Age and formation conditions of U mineralization in the Litsa Area and the Salla-Kuolajarvi zone (Kola Region, Russia) // Minerals. 2018. V. 8, Iss. 12. P. 563–574. DOI: <https://doi.org/10.3390/min8120563>.
4. Serov L. Métallogenèse de l'uranium dans la région de Litsa (Péninsule de Kola, Russie) : thèse de doctorat (Docteur de l'Université Henry Poincaré (en géosciences)). Soutenance publique le 24 juin 2011. Nancy. France. 166 p.
5. Виноградов А. И., Виноградова Г. В. Эволюция ультраметагенных и диафторических процессов и связанного с ними уран-ториевого и редкоземельного минералогенеза в полиметаморфическом комплексе Кольских гнейсов // Метаморфизм и метаморфогенное рудообразование раннего докембрия : [сб. статей]. Апатиты : КФАН СССР. 1984. С. 37–48.
6. Whitney D. L., Evans B. W. Abbreviations for names of rock-forming minerals // American Mineralogist. 2010. V. 95. P. 185–187.
7. Вотяков С. Л., Щапова Ю. В., Хиллер В. В. Кристаллохимия и физика радиационно-термических эффектов в ряде U-Th-содержащих минералов как основа для их химического микрозондового датирования. Екатеринбург : Ин-т геологии и геохимии УрО РАН, 2011. 336 с.
8. Kaulina T. V., Sinai M. Yu., Savchenko E. E. Crystallogenic models for metasomatic replacement in zircons: implications for U-Pb geochronology of Precambrian rocks // International Geology Review. 2015. V. 57, Iss. 11–12. P. 1526–1542. DOI: <https://doi.org/10.1080/00206814.2014.961976>.
9. Hoskin P. W. O. Trace-element composition of hydrothermal zircon and the alteration of Hadean zircon from the Jack Hills, Australia // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2005. V. 69, Iss. 3 P. 637–648. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.07.006>.
10. Geisler T., Schaltegger U., Tomaschek F. Re-equilibration of zircon in aqueous fluids and melts // Elements. 2007. V. 3, Iss. 1. P. 43–50. DOI: <https://doi.org/10.2113/gselements.3.1.43>.
11. Ewing R. C., Meldrum A., Wang L. M., Weber W. J., Corrales L. R. Radiation effects in zircon // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2003. V. 53, Iss. 1. P. 387–425. DOI: <https://doi.org/10.2113/0530387>.
12. Watson E. B., Harrison T. M. Zircon saturation revisited: temperature and composition effects in a variety of crustal magma types // Earth and Planetary Science Letters. 1983. V. 64, Iss. 1. P. 295–304. DOI: [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(83\)90211-X](https://doi.org/10.1016/0012-821X(83)90211-X).

References

1. Savitskiy A. V., Gromov Yu. A., Mel'nikov Ye. V., Sharikov P. I. Uranovoye orudneniye Litsevskogo rayona na Kol'skom poluostrove (Rossiya) [Uranium mineralization in the Litsa district of the Kola Peninsula (Russia)] // Geologiya rudnykh mestorozhdeniy. 1995. V. 37, N 5. P. 403–416.
2. Afanas'yeva Ye. N., Mikhaylov V. A., Lipner A. A. Uranonosnost' Kol'skogo poluostrova [The uranium potential of the Kola Peninsula] // Materialy po geologii mestorozhdeniy urana, redkikh i redkozemel'nykh metallov : inform. sb. M., 2009. Vyp. 153. P. 18–27.
3. Kaulina T. V., Kalinin A. A., Il'chenko V. L., Gannibal M. A., Avedisyan A. A. [et al.]. Age and formation conditions of U mineralization in the Litsa Area and the Salla-Kuolajarvi zone (Kola Region, Russia) // Minerals. 2018. V. 8, Iss. 12. P. 563–574. DOI: <https://doi.org/10.3390/min8120563>.
4. Serov L. Métallogenèse de l'uranium dans la région de Litsa (Péninsule de Kola, Russie) : thèse de doctorat (Docteur de l'Université Henry Poincaré (en géosciences)). Soutenance publique le 24 juin 2011. Nancy. France. 166 p.

5. Vinogradov A. I., Vinogradova G. V. Evolyutsiya ul'trametagennykh i diafторических protsessov i svyazannogo s nimi uran-toriyevogo i redkozemel'nogo mineralogeneza v polimetamorficheskom komplekse Kol'skikh gneysov [Evolution of ultrametagenetic and diaphthoric processes and associated U–Th and REE mineral genesis in the polymetamorphic complex of the Kola gneisses] // *Metamorfizm i metamorfogennoye rudoobrazovaniye rannego dokembriya* : [sb. statey]. Apatity : KFAN SSSR. 1984. P. 37–48.

6. Whitney D. L., Evans B. W. Abbreviations for names of rock-forming minerals // *American Mineralogist*. 2010. V. 95. P. 185–187.

7. Votyakov S. L., Shchapova Yu. V., Khiller V. V. Kristallokhimiya i fizika radiatsionno-termicheskikh effektov v ryade U-Th-soderzhashchikh mineralov kak osnova dlya ikh khimicheskogo mikrozonovogo datirovaniya [Crystal chemistry and physics of radiation-thermal effects in a number of U-Th-containing minerals as the basis for their chemical microprobe dating]. Yekaterinburg : In-t geologii i geokhimii UrO RAN, 2011. 336 p.

8. Kaulina T. V., Sinai M. Yu., Savchenko E. E. Crystallogenic models for metasomatic replacement in zircons: implications for U-Pb geochronology of Precambrian rocks // *International Geology Review*. 2015. V. 57, Iss. 11–12. P. 1526–1542. DOI: <https://doi.org/10.1080/00206814.2014.961976>.

9. Hoskin P. W. O. Trace-element composition of hydrothermal zircon and the alteration of Hadean zircon from the Jack Hills, Australia // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2005. V. 69, Iss. 3 P. 637–648. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.07.006>.

10. Geisler T., Schaltegger U., Tomaschek F. Re-equilibration of zircon in aqueous fluids and melts // *Elements*. 2007. V. 3, Iss. 1. P. 43–50. DOI: <https://doi.org/10.2113/gselements.3.1.43>.

11. Ewing R. C., Meldrum A., Wang L. M., Weber W. J., Corrales L. R. Radiation effects in zircon // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2003. V. 53, Iss. 1. P. 387–425. DOI: <https://doi.org/10.2113/0530387>.

12. Watson E. B., Harrison T. M. Zircon saturation revisited: temperature and composition effects in a variety of crustal magma types // *Earth and Planetary Science Letters*. 1983. V. 64, Iss. 1. P. 295–304. DOI: [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(83\)90211-X](https://doi.org/10.1016/0012-821X(83)90211-X).

Сведения об авторах

Каулина Татьяна Владимировна – ул. Ферсмана, 14, г. Апатиты, Мурманская обл., Россия, 184209; Геологический институт КНЦ РАН, д-р геол.-минерал. наук, вед. науч. сотрудник; e-mail: kaulina@geoksc.apatity.ru

Kaulina T. V. – 14, Fersmana Str., Apatity, Murmansk region, Russia, 184209; Geological Institute KSC RAS, Dr of Geol. & Miner. Sci., Leading Researcher; e-mail: kaulina@geoksc.apatity.ru

Лялина Людмила Михайловна – ул. Ферсмана, 14, г. Апатиты, Мурманская обл., Россия, 184209; Геологический институт КНЦ РАН, канд. геол.-минерал. наук, ст. науч. сотрудник; e-mail: lialina@geoksc.apatity.ru

Lialina L. M. – 14, Fersmana Str., Apatity, Murmansk region, Russia, 184209; Geological Institute KSC RAS, Cand. of Geol. & Miner. Sci., Senior Researcher; e-mail: lialina@geoksc.apatity.ru

Ильченко Вадим Леонидович – ул. Ферсмана, 14, г. Апатиты, Мурманская обл., Россия, 184209; Геологический институт КНЦ РАН, канд. геол.-минерал. наук, ст. науч. сотрудник; e-mail: vadim@geoksc.apatity.ru

И'chenko V. L. – 14, Fersmana Str., Apatity, Murmansk region, Russia, 184209; Geological Institute KSC RAS, Cand. of Geol. & Miner. Sci., Senior Researcher; e-mail: vadim@geoksc.apatity.ru

T. V. Kaulina, L. M. Lialina, V. L. Il'chenko

Sequence of REE-Th-U minerals in the Litsa uranium ore area (the Kola Region)

Mineralogical and petrographic study of REE-Th-U mineralization in rocks of the Litsa uranium ore area has been carried out to detail the sequence of formation of rare-earth, uranium and thorium minerals in rocks. The study has been aimed to Dikoe ore occurrence with the earliest in the area REE-Th-U mineralization described by previous workers. Rocks and minerals have been studied by means of optical and electron microscopy, as well as microprobe methods, this has made it possible to identify the relationship of minerals and the sequence of their crystallization. In monzodiorite veins and host biotite gneisses are found accessory minerals represented by monazite-(Ce), uraninite, zircon, apatite, and thorite, which are in close association with each other, but are formed at different stages of formation and transformation of the host rocks. Monazite-(Ce) with high thorium content (9–10 %) in association with apatite grows at the magmatic stage of monzodiorite crystallization both in the veins themselves and after the fine-grained mass of minerals in the biotite plates of the host gneisses. Magmatic zircon with elevated content of thorium and uranium crystallizes in veins together with monazite and apatite. The formation of uraninite, containing impurities of sulfur, yttrium and calcium, and associated with areas of granulation of plagioclase, occurs as a result of hydrothermal-metasomatic processes in veins simultaneously with the formation of textureless zircon rims with high calcium, iron, and hafnium content in the host gneisses. The development of galgenbergite and anglesite rims around uraninite grains reflects the next superimposed hydrothermal processes.

Key words: uraninite, monazite, REE-minerals, Litsa ore area

Article info: received 27.12.2018; received in revised 04.03.2019