УДК 552.332+549(477)
DOI: http://doi.org/10.17721/1728-2713.89.05

О. Дубина[1,2], д-р геол. наук, ст. наук. співроб.;
С. Кривдік[1], д-р геол.-мінералог. наук, проф.;
В. Бельський[1], канд. геол. наук;
О. Вишневський[1], канд. геол.-мінералог. наук, ст. наук. співроб.;
[1]Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України,
пр. Акад. Палладіна, 34, м. Київ, 03680, Україна;
[2]Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
ННІ "Інститут геології", вул. Васильківська, 90, м. Київ, 03022, Україна

АКЦЕСОРНІ МІНЕРАЛИ РІДКІСНИХ МЕТАЛІВ У ГРОРУДИТАХ СХІДНОГО ПРИАЗОВ'Я (УКРАЇНА)

(Представлено членом редакційної колегії д-ром геол.-мін. наук, проф. В.М. Загнітком)

На відміну від інших докембрійських платформ і щитів, на території України лужні граніти та їхні гіпабісальні і ефузивні аналоги поширені обмежено. У Східному Приазов'ї відомі дайкові аналоги лужних гранітів (грорудити), які є дискретними за хімічним та мінералогічним складом і розглядаються як аналоги пантелеритів (егіринові високотитанисті) або комендитів (амфіболові низькотитанисті). Високотитанисті егіринові грорудити інтенсивніше збагачені некогерентними рідкісними елементами (REE, Zr, Nb) порівняно з низькотитанистими різновидами. Незважаючи на високий або підвищений вміст HFSE в грорудитах, у цих породах доволі мало їх власних мінералів-концентраторів. Так, у перших виявлено і проаналізовано такі мінерали рідкісних елементів, як монацит-(Ce), бастнезит-(Ce), бритолітоподібний мінерал та рідкісноземельний апатит, циркон і остаточно невизначений мінерал цирконію, тоді як в амфіболовому грорудиті виявлені лише циркон і ніобієвмісний рутил. Згадані мінерали мають дуже дрібні розміри, найбільші з них можуть досягати 15–20 μm (інколи до 50 μm), більшість не перевищує 10 μm (частіше 5–6 μm). Припускається, що значна частина рідкісних металів ізоморфно входить до складу породотвірних мінералів (лужних піроксенів та амфіболів), а мінерали цирконію, принаймні їхня частина, є вторинними і утворилися за рахунок первинних натрієвих (евдіаліт, катаплеїт, ілерит) або кальцієвих (гіттінгсит) цирконосилікатів, характерних для перенасичених лугами (агпаїтових) порід. Зважаючи на петрологічні особливості і характер рідкісноземельної мінералізації грорудитів Приазов'я, є підстави вважати, що рідкіснометалічна мінералізація цих порід є наслідком диференціації первинного недонасиченого кремнеземом вихідного магматичного розплаву. Вторинні гідротермальні процеси слабо проявлялися у досліджуваних породах і приводять переважно до заміщення первинних акцесорних мінералів. Враховуючи підвищені або високі концентрації Nb у високотитанистих грорудитах і незначну кількість або відсутність власних Nb-мінералів, ймовірно, що фізико-хімічні параметри диференціації цих порід (низька концентрація F, висока fO_2 і гіпабісальні умови кристалізації) не сприяли їх кристалізації. Наявність грорудитів у цьому регіоні вказує на перспективи виявлення невеликих масивів подібних лужних гранітів (розкристалізованих аналогів грорудитів), з якими можуть бути пов'язані родовища та/або прояви Nb, REE, Zr, Sn, Be.

Ключові слова: грорудит, цирконієві мінерали, монацит-(Ce), бастнезит-(Ce), бритолітоподібний мінерал, REE-апатит.

Вступ. Серед інших магматичних порід лужні різновиди містять найвищі концентрації Zr та інших HFSE, а з інтрузивними їх комплексами часто пов'язані значні ресурси цих елементів. Масиви лужних гранітів або лужних порід сієніто-гранітоїдного складу в багатьох країнах є економічними або потенційно економічними ресурсами HFSE: Strange Lake (Канада) у гранітах якого відома Zr, Y, REE, Nb мінералізація (*Miller, 1986, 1990; Zajac, 1992*); Khaldzan-Buregtey (Монголія), що містить великі ресурси Zr, Nb і REE (*Kovalenko et al., 1995*); комплекс Amis (Намібія) із Zr, Nb і REE мінералізацією (*Schmitt et al, 2000*).

Незважаючи на велику кількість геологічної літератури, що стосується лужних гранітів, генезис асоціюючої з ними HFSE мінералізації часто залишається дискусійним, особливо, що стосується головних рудоконтролюючих процесів. Вважається, що більшість родовищ HFSE виникає у результаті поєднання магматичних та гідротермальних процесів, хоча в деяких випадках один з цих процесів може бути домінуючим.

На відміну від інших докембрійських платформ і щитів, на території України лужні граніти та їхні гіпабісальні й ефузивні аналоги поширені обмежено. На даний час відомі егіринові і рибекітові лужні різновиди серед пержанських гранітів, а також дайкові аналоги пантелеритів і комендитів (грорудити) у Східному Приазов'ї. Геологічне положення, особливості хімічного складу, їхні петрографічні і геохімічні характеристики більш детально розглядаються в роботах (*Бутурлинов, 1979; Елисеев и др., 1965; Кривдік та Ткачук, 1996; Дубина та Кривдік, 2013; Шаталов, 1986*). Грорудити є одними з найцікавіших лужних порід у петрологічному та геохімічному аспектах і все ще залишаються досить слабо вивченими. Як було показано у попередніх публікаціях авторів (*Кривдік та Ткачук, 1996; Дубина та Кривдік, 2013*), у Східному Приазов'ї грорудити представлені дайковими породами, які є дискретними за хімічним та мінералогічним складом і розглядаються як аналоги пантелеритів (егіринові високотитанисті) або комендитів (амфіболові низькотитанисті). До того ж дайки егіринових та амфіболових різновидів мають різне простягання (північно-західне і субширотне відповідно). Крім того, пантелеритові аналоги егіринових грорудитів характеризуються доволі високим (як для лужних гранітів) вмістом титану (0,9–1,43 % TiO_2), а також таких несумісних елементів, як Zr, Nb, LREE. Власних мінералів цих елементів раніше не було виявлено, лише у протолочних пробах згадувалися їхні поодинокі знахідки і у незначних кількостях (циркон, рутил, чераліт) (*Кривдік та Ткачук, 1996*). Ймовірно, це зумовлено тим, що виділення акцесорних мінералів рідкісних елементів у грорудитах є переважно доволі дрібними (соті, рідше десяті частки міліметра), а у процесі підготовки проб цих порід (зважаючи на їх високу щільність і твердість) ці мінерали роздрібнювалися і розтиралися, а під час промивки попадали у шламові фракції. Виконані останнім часом дослідження зразків егіринових і амфіболових грорудитів дали можливість виявити і проаналізувати власні мінерали названих вище рідкісних елементів. Проте результати цих досліджень, яким присвячується стаття, на погляд авторів не є повністю завершеними, а швидше першим і важливим етапом у вивченні речовинного складу цих цікавих і рідкісних для України порід.

Мета – виявити мінерали-концентратори рідкісних елементів у егіринових і амфіболових грорудитах Східного Приазов'я та з'ясувати залежність їхнього складу від петрологічних та геохімічних особливостей утворення цих порід.

Методи досліджень. Досліджувалися три зразки грорудитів (два з них егіринові високотитанисті і один амфіболовий низькотитанистий) електронним мікрозондом JCXA-733 (JEOL), оснащеним трьома вертикальними

© Дубина О., Кривдік С., Бельський В., Вишневський О., 2020

хвильовими спектрометрами. Умови зйомки: прискорювальна напруга – 15 кВ, струм зонда 20 нА, діаметр зонда 2 мкм; час виміру в точці: пік – 30 с, фон з обох сторін – по 10 с. Хімічний склад мінералів рідкісних металів визначали за допомогою електронного мікроскопа JSM-6700F, обладнаного енергодисперсійним спектрометром JED-2300 (JEOL) та на рентгенівському мікроаналізаторі JXA-733. Умови аналізу були такими: прискорювальна напруга 20 кВ, струм зонда 1,0 нА (для JSM-6700F) і 20 нА (для JXA-733), розмір зонда 1-3 мкм, час набору рентгенівського спектра в одній точці – 90 с. Як стандарти використовувалися чисті метали, синтетичні сполуки та природні мінерали. Вимірювання проводились в Інституті геохімії, мінералогії та рудоутворення Національної академії наук України. Внесення поправок у результати вимірів і розрахунок концентрацій елементів здійснювалися методом ZAF-корекції.

Форми і розміри виділень акцесорних мінералів та особливості їхнього хімічного складу. Як зазначалося в попередніх публікаціях (*Кривдік та Ткачук, 1996; Дубина та Кривдік, 2013*), високотитанисті егіринові грорудити інтенсивніше збагачені некогерентними рідкісними елементами (REE, Zr, Nb) порівняно з низькотитанистими різновидами. Це відбилося і на кількості акцесорних мінералів які трапляються в цих породах. Так, у перших (два зразки) виявлено і проаналізовано такі мінерали рідкісних елементів, як монацит-(Ce), бастнезит-(Ce), бритолітоподібний мінерал та рідкісноземельний апатит, циркон і остаточно невизначений мінерал цирконію, тоді як в амфіболовому грорудиті виявлені лише циркон і ніобієвмісний рутил. Як зазначалося вище, ці мінерали дуже дрібні, найбільші з них можуть досягати за видовженням 15–20 μm (інколи до 50 μm), більшість не перевищує 10 μm (частіше 5–6 μm). Виділення зазначених мінералів найчастіше мають невизначені ("неправильні") форми без якихось рівних кристалографічних обрисів і лише розрізи деяких з них інколи наближаються до чотирикутних трапецієподібних.

Мінерали рідкісних земель виявлено і проаналізовано в егіринових грорудитах. Найчастіше з них трапляються бастнезит-(Ce) і монацит-(Ce), рідше бритолітоподібний мінерал та рідкісноземельний апатит.

Бастнезит-(Ce) загалом утворює скупчення дрібних кристаликів у міжзерновому просторі, найбільші з яких не перевищують 5 μm (рис. 1). Дрібними розмірами кристалів пояснюється підвищений вміст у деяких з отриманих аналізів компонентів не властивих цьому мінералу (Si, Al, Fe). Як це загалом властиво досліджуваним грорудитам, у бастнезиті-(Ce) різко переважають легкі лантаноїди, а вміст Y_2O_3 становить 0,6–1,2 % (табл. 1, ан. 1–3). Власне ітрієвих мінералів у грорудитах не виявлено. У бастнезиті присутній низький вміст CaO (1,0–2,8 %).

Рис. 1. Складне зростання кристаликів бастнезиту (Bst) із егірином (Aeg)

Другим із рідкісноземельних мінералів за поширенням є монацит-(Ce) (табл. 1, ан. 4) P_2O_5 – 24 %. Схоже на те, що дрібні виділення монациту-(Ce) тісно зростаються з бастнезитом-(Ce) і, можливо, з бритолітом-(Ce) (наявність SiO_2). У крупніших зернах монациту фіксується підвищений вміст CaO (до 4,9 %), а також PbO (2,1 %). Ймовірно, згадуваний у попередніх публікаціях (*Кривдік та Ткачук, 1996*) чераліт і є проаналізованим нині кальцієвмісним монацитом-(Ce).

Таблиця 1

Хімічний склад акцесорних мінералів із грорудитів Східного Приазов'я

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
SiO_2	2,23	3,04	10,08	13,17	14,34	11,34	6,01	34,28	36,56	42,89	37,37	39,14	37,13	32,84	36,24	30,71
Al_2O_3		0,68	1,62	0,89	3,16	1,45	1,29	2,13	3,3	4,23	1,28	0,94	2,78	0,98	3,88	3,05
FeO			4,05	4,92	1,41	3,21	0,69	3,56	2,21	9,9	8,8	15,52	1,2	1,87	1,85	5,05
CaO	1,33	1,00	2,77	4,93	3,18	3,95	29,4	1,07	2,55	0,71	1,82	1,47	0,85	1,08	0,83	1,29
K_2O	0,26	0,86	0,24				0,21					0,16			1,99	1,35
P_2O_5		1,65		24,39	0,02	1,65	36,57									
CO_2	68,60	66,23														
F	0,96	4,12														
PbO_2			0,77	2,09		1,11		0,6	0,85	0,24		1,89			0,7	0,25
Y_2O_3	1,16	1,07	0,55		0,45	0,57	0,47	1,47	1,81	1,53	2,10	1,24	7,8	8,4	2,25	1,90
La_2O_3	3,89	3,49	13,07	9,48	12,15	12,89	4,52		0,17	0,24		0,19			0,12	1,75
Ce_2O_3	12,24	9,71	24,92	21,52	27,1	27,38	14,37	0,15	0,17	0,65		0,89			0,45	3,69
Pr_2O_3	1,84	2,16	2,38	1,79	2,72	2,51	1,01									
Nd_2O_3	7,50	7,63	9,47	8,12	9,92	9,91	6,03				0,01	0,63			0,2	1,35
Gd_2O_3			1,33	0,65	0,87	0,91	0,29									
Dy_2O_3			0,35	0,14	0,36		0,12									
Th_2O_3			0,11	1,94	0,58	0,75	0,18								0,72	0,44
UO_2			0,51	1,39	0,31	1,33	0,53	1,83	1,5	2,28	2,31	0,74				0,26
ZrO_2								50,8	40,29	32,36	33,57	38,62	50,23	54,84	38,14	35,93
Nb_2O_5								0,37	1,15	0,65	0,87	0,92			1,4	1,62
Сума	100	100	72,21	97,38	76,55	78,96	101,73	96,3	90,56	95,67	88,14	102,4	99,99	100,0	88,78	88,64

1–3 – бастнезит-(Ce); 4 – монацит-(Ce), в суму також входить 1,94 % SO_3; 5, 6 – бритолітоподібний мінерал; 7 – рідкісноземельний апатит; 8–12 – цирконі; 13, 14 – цирконі з високим вмістом Y; 15, 16 – недіагностовані цирконієві мінерали з підвищеним вмістом Y і Nb.

Бритолітоподібний мінерал (табл. 1, ан. 5, 6), також як і більшість інших акцесорних мінералів утворює дрібні поодинокі кристалики розміром 5–10 μm, що часто виділяються на периферії зерен егірину або у безпосередній близькості від нього. Виділення мінералу неоднорідні і, можливо, утворюють тонкі проростання із

бастнезитом-(Ce) або, ймовірніше, з монацитом, оскільки у деяких аналізах відмічається підвищений вміст фосфору (до 1,65 % P_2O_5) і свинцю (до 1,1 % PbO). Як згадувалося вище, саме монацит характеризується підвищеним вмістом останнього елементу. В бритолітоподібному мінералі дещо понижений (як для бритоліту) вміст CaO (2,69–3,95 %), а склад рідкісних земель суттєво церієвий (вміст Y_2O_3 становить 0,45–0,57 %).

Рідкісноземельний апатит є, на нашу думку, найбільш несподіваним мінералом у грорудитах, якщо зважати на низький вміст CaO (0,2–0,4, в одному аналізі до 1,7 %) і P_2O_5 (0,03–0,09 %) у досліджуваних породах. Зафіксовано лише одне зерно неправильної форми розміром 6 х 10 μm і доволі неоднорідне за будовою. Можливо цей апатит зростається з бастнезитом, проте, судячи з високого вмісту CaO (29,43 %) і P_2O_5 (36,57 %), матрицю цього зерна утворює саме апатит. В аналізі апатиту фіксується досить високий вміст рідкісних земель (26,3 % REE_2O_3), серед яких суттєво переважають легкі лантаноїди (14,37 % Ce_2O_3). Високий вміст останніх у апатиті, а також підвищені концентрації радіоактивних елементів, також можуть свідчити про можливість часткового захоплення пучком мікрозонду інших рідкісноземельних чи радіоактивних мінералів (монациту-(Ce) чи бастнезиту-(Ce)).

Мінерали цирконію представлені власне цирконом і недіагностованим цирконієвим мінералом з підвищеним вмістом Nb_2O_5 (до 1,62 %), Y_2O_3 (до 2,4 %), UO_2 (до 2,31 %), у поодиноких аналізах рідкісних земель (La_2O_3-1,9; Ce_2O_3-3,69; Nd_2O_3-1,35 %) (табл. 1, рис. 2). Окремі зерна циркону характеризуються доволі високим вмістом Y_2O_3 (до 8,4%) (рис. 3). Ймовірно, це єдиний мінерал грорудитів з таким досить високим вмістом ітрію.

Щодо другого цирконієвого мінералу, то його також не вдалося детально проаналізувати через вкрай малі розміри (до 10 μm). Як видно з наведених у табл. 1 даних, у цьому мінералі Si переважає над Zr+Y+Nb зі співвідношенням від 1,4:1 до 2,2:1. Мінерал умовно можна класифікувати як хагатоліт (через підвищений вміст Nb, Y, іноді REE, U), хоча переважання в ньому Si над Zr дещо наближає його до гіттингситу (з низьким вмістом CaO). Мінерал потребує додаткових досліджень.

Мінерали ніобію. Хоча вміст Nb в егіринових грорудитах досить значний (за результатами XRF – 110-486, а в одному аналізі – 1218 ppm, а ICP MS – в одному аналізі 240 ppm), виявити власні мінерали цього елементу не вдалося. Натомість в амфіболовому грорудиті, де вміст Nb значно нижчий (88 ppm за даними ICP MS і 133 ppm за даними XRF), зафіксовано рутил з вмістом Nb_2O_5 до 6,76 % (табл. 2, рис. 4, 5). Такий рутил утворює включення в залізистому мінералі типу магнетиту або гематиту (до 3,82 TiO_2) або спостерігається серед кварцу.

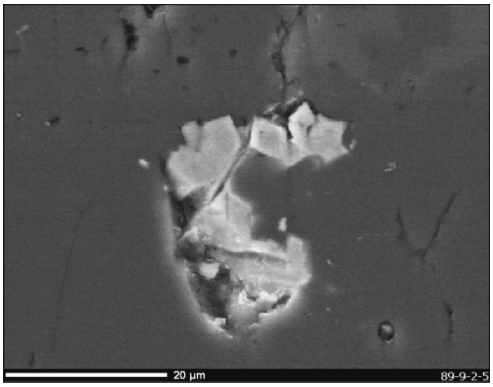

Рис. 2. Скупчення дрібних ромбоподібних кристаликів циркону

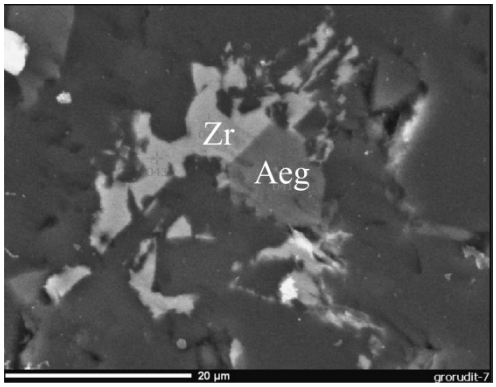

Рис. 3. Зростання циркону (Zr) з високим вмістом ітрію (ан. 14) та егірину (Aeg)

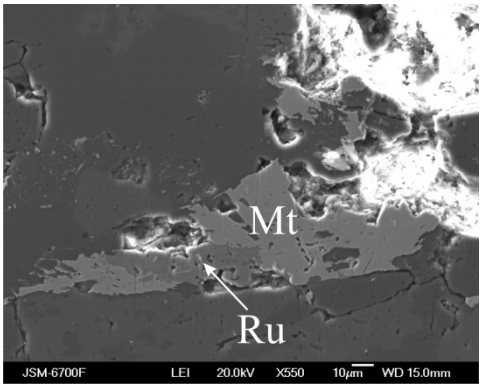

Рис. 4. Проростання рутилу з підвищеним вмістом Nb (Ru) (Табл. 2, ан. 1–3) із магнетитом (Mt)

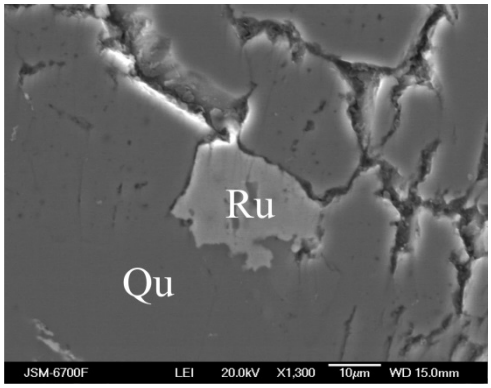

Рис. 5. Дрібний ксеноморфний кристалик рутилу (Ru) з високим вмістом Nb (Табл. 2, ан. 4–6) серед кварцу (Qu)

Таблиця 2

Хімічний склад ніобієвмісного рутилу

	1	2	3	4	5	6
TiO_2	94,3	94,69	94,1	92,2	92,3	92,37
FeO	1,68	2,25	2,87	1,05	1,03	1,13
Nb_2O_5	3,99	3,06	3,05	6,76	6,65	6,5
Сума	100	100	100	100	100	100

Можливо, що більша частина Nb ізоморфно входить до складу інших мінералів (як, наприклад, у зазначеному вище недіагностованому цирконієвому мінералі) або ж ніобатів не було виявлено у досліджуваних препаратах (аншліфах-шашках) порід.

Обговорення результатів та деякі висновки. Геохімічні дані свідчать про те, що вторинні зміни агпаїтових кислих порід проявляються у значному збагаченні на Ca, F і HFSE. Тому значна частина дослідників цих порід вважають, що гідротермальні процеси відіграють ключову роль у формуванні Zr-Nb-Y-REE мінералізації (*Salvi and*

Williams-Jones 1990, 1996). Хоча, як вже згадувалося вище, відповідь на це питання не завжди вирішується однозначно. Так, для агпаїтових гранітів родовищ Khadlzan (Монголія) збагачення на Zr, Nb, REE та Y розглядається як з позиції магматичного фракціонування (*Kovalenko et al., 1995*), так і як результат інтенсивних вторинних змін (*Andreev et al., 1994; Andreev and Ripp, 1996*). Важливість магматичних процесів для суттєвого збагачення HFSE, з наступним формуванням економічно рентабельних для видобутку покладів цих елементів, випливає із досліджень розплавних включень, які, на жаль, для грудитів Приазов'я не виконувалися. Такі дослідження свідчать, що концентрація HFSE в агпаїтових кислих магмах на порядок вища, ніж в інших типах кислих розплавів, і у деяких випадках може досягати відсоткових рівнів. Наприклад, концентрації Zr, Nb і REE досягали 2,7, 0,6 і 0,3 мас.% у розплавних включеннях із агпаїтового граніту масиву Khadlzan-Buregtey (*Kovalenko et al. 1995*), аналогічні концентрації цих металів зафіксовано у включеннях із агпаїтових гранітів комплексу Amis (*Schmitt et al., 2002*).

Незважаючи на високий або підвищений вміст рідкісних некогерентних елементів (Zr, REE, Nb) у грорудитах, у цих породах доволі мало акцесорних мінералів названих елементів. До того ж ці мінерали найчастіше утворюють дрібні зерна без виражених кристалографічних обрисів. Ймовірно, значна частина зазначених рідкісних металів ізоморфно входить до складу породотвірних мінералів (лужних піроксенів та амфіболів). Так, у двох егіринах хімічним аналізом було визначено 0,87 і 0,20 % ZrO_2 (*Кривдік та Ткачук, 1996*). Можна також припустити, що мінерали цирконію, принаймні їх частина, є вторинними і утворилися за рахунок первинних натрієвих (евдіаліт, катаплеїт, ілерит) або кальцієвих (гіттінгсит) цирконосилікатів, характерних для перенасичених лугами (агпаїтових) порід. Одним з авторів (*Кривдик та Ткачук, 1990*) припускалося, що у маріуполітах Октябрського масиву первинними мінералами цирконію були натрієві та/або кальцієві цирконосилікати (евдіаліт, катаплеїт), як це було виявлено в агпаїтових фонолітах (*Шарыгин и др., 2012*). Підтвердженням цього припущення стали виконані останнім часом дослідження (*Квасниця та ін., 2016*), згідно з якими в дипірамідальних кристалах циркону маріуполітів виявлені релікти катаплеїту. Можливо подібну вторинну природу мають монацит-(Ce) та бастнезит-(Ce) із грорудитів.

Зважаючи на особливості мінерального складу, геохімічні особливості і характер рідкісноземельної мінералізації грорудитів Приазов'я, є підстави вважати, що рідкіснометалічна мінералізація цих порід є наслідком диференціації первинного магматичного розплаву. Багатьма дослідниками перенасичені кремнеземом агпаїтові породи вважаються похідними корової контамінації мантійних ненасичених кремнеземом лужних магм (*Goodenough et al., 2000; Marks et al., 2003*). Враховуючи девонський вік вкорінення дайок грорудитів, найбільш логічно, на думку авторів, припустити, що вихідні лужні розплави були подібні до тих, з яких кристалізувалися породи Покрово-Киріївської структури (*Дубина та Кривдік, 2013*). Як відомо, первинні недонасичені кремнеземом лужні розплави є результатом незначного часткового плавлення мантійного джерела за відносно сухих і відновних умов, що вже на етапі зародження створює сприятливі умови для збагачення HFSE. У процесі еволюції вони можуть суттєво збагачуватися леткими компонентами (Cl та F) та лужними металами (Na та K), що, у свою чергу, суттєво знижує солідус і дозволяє диференціювати таким розплавам до незвично низьких температур (до ~400°C за даними *Scalliet and Macdonald, 2001; Markl et al., 2001*) та відділення флюїдної фази. Крім того, підвищена агпаїтність розплавів, високі концентрації лугів і фтору підвищують розчинність HFSE за рахунок утворення лужно-силікатних та/або лужно-фторидних комплексів та збільшенню частки незв'язаного кисню, порівняно із метаглиноземистими і плюмазитовими розплавами, і дає можливість концентрувати більш інтенсивно HFSE (*Scarfe, 1977; Watson, 1979; Collins et al, 1982; Collerson, 1982*). Експериментальні дослідження показують, що розчинність Zr у метаглиноземистих і плюмазитових розплавах становить <100 ppm (*Watson, 1979; Hanchar and Watson, 2003*), тоді як в агпаїтових розплавах його розчинність нерідко > 1 мас.% (*Kogarko, 1990; Marr et al., 1998*). Тому залишкові порції первинної магми є надзвичайно диференційованими (агпаїтові, високозалізисті) і насичені мінералами Zr, Y, Nb і REE, кристалізація яких також починається на пізніх етапах після відділення флюїдної фази. Враховуючи ці дані по формуванню пересичених лугами кислих порід, а також агпаїтову специфіку грорудитів, їх мінералогічні і геохімічні особливості, є підстави розглядати їх як результат розкристалізації залишкових порцій первинного недонасиченого кремнеземом вихідного розплаву. Зважаючи на високі концентрації HFSE і незначну кількість мінералів-концентраторів цих елементів у грорудитах, можна стверджувати, що рівень їх концентрації є результатом первинномагматичної диференціації розплаву, тоді як гідротермальні вторинні процеси слабо проявлені у досліджуваних породах і приводять переважно до заміщення первинних акцесорних мінералів. Про відсутність або незначний вплив вторинних перетворень грорудитів свідчить досить високе співвідношення в них Nb/Ta (~15), низький вміст (ppm): Sn (8–12), Cs (0,2–0,3), W (0,9–1,2) та Rb (178–199), а також низька (у наведених в літературі хімічних аналізах) концентрація летких компонентів (H_2O, Cl, F і CO_2), які могли б підсилити ефект фракційної кристалізації та збільшити час диференціації розплаву. Можливо, що низький вміст летких компонентів (особливо F) або їх раннє відділення із залишкового розплаву, може пояснити відсутність власних мінералів концентраторів Nb. Як відомо, Nb і Ta слабо розчиняються у водних розчинах, при цьому Ta є ще менш розчинним, ніж Nb (*Zaraisky et al., 2010*). Експерименти з водними F-розчинами і алюмосилікатним розплавом вказують, що Nb і Ta переходять переважно у розплав (*Chevychelov et al., 2005*). Однак розчинність та гідротермальний перенос Ta і Nb значно підсилюється за умови існування багатих F розчинів і відновних умов (*Zaraisky et al., 2010*). Тому, зважаючи на підвищені або високі концентрації Nb у грорудитах, фізико-хімічні параметри кристалізації дайкових порід (низька концентрація F, висока fO_2 і нетривалий час кристалізації), ймовірно, не сприяли появі власних Nb-мінералів.

Цілком ймовірно припустити, що кристалізація потужніших тіл або інтрузій грорудитів (агпаїтових лужних гранітів) відбувалася у більш флюїдонасичених умовах і, відповідно, диференціація розплаву була більш тривалою. Тому, HFSE у таких тілах повнокристалічних аналогів лужних гранітів могли б сконцентруватися в більших об'ємах ще на етапах розкристалізації розплаву, а за умови наступного відділення збагаченої леткими компонентами і збагаченої на HFSE флюїдної фази, цей ефект міг підсилюватися з подальшим їх перерозподілом і нагромадженням в апікальних частинах та утворенням власних мінералів. Подальші мінералогічні та геохімічні дослідження грорудитів Східного Приазов'я можуть мати, крім петрологічного та мінералогічного, також практичне значення. Якщо в цьому регіоні буде вияв-

лено хоча б невеликі масиви лужних гранітів (розкристалізованих аналогів грорудитів – пантелеритів-комендитів), то з ними можуть бути пов'язані рудопрояви або й родовища Nb, REE, Zr, Sn, Be, подібні до таких у пержанських гранітах або родовищ Катугіно (Алданський щит, РФ). При цьому слід зауважити, що такі невеликі масиви лужних гранітів у Східному Приазов'ї могли бути "пропущеними" під час геологічного картування, оскільки більш крупнозернисті розкристалізовані різновиди грорудитів (власне лужні граніти) у центральних частинах деяких дайок (наприклад, б. Талова) макроскопічно майже не відрізняються від навколишніх вмісних гранітоїдів.

Список використаних джерел

Андреев, Г.В., Рипп, Г.С. (1996). Редкометальные эпидот-кварцевые метасоматиты массива Халдзан-Бурэтэг. *Зап. Всерос. минерал. об-ва,* 125, 6, 24–30.

Андреев, Г.В., Рипп, Г.С., Шаракшинов, А.О., Минин, А.Д. (1994). Редкометальная минерализация щелочных гранитоидов Западной Монголии. Улан-Удэ: Изд-во Бурятск. науч. центра.

Бутурлинов, Н.В. (1979). Магматизм грабенообразных прогибов юга Восточно-Европейской платформы в фанерозое. *Автореф. … дис. д-ра геол.-минералог. наук: 04.00.08. "Петрография, вулканология".* Киев.

Дубина, О.В., Кривдік, С.Г. (2013). Геохімія грорудитів Східного Приазов'я. *Вісник Київського національного університету. Геологія*, 1, 8–11.

Елисеев, Н.А., Кушев, В.Г., Виноградов, Д.П. (1965). Протерозойский интрузивный комплекс Восточного Приазовья. М.; Л.: Наука.

Квасниця, В.М., Вишневський, О.А., Квасниця, І.В., Гурненко, І.В. (2016). Дипірамідальні кристали циркону із лужних порід Приазов'я. *Мінералогічний журнал*, 38, 9–23.

Кривдик, С.Г., Возняк, Д.К., Шаригін, В.В., Дубина, О.В. (2012). Мінерали лужних порід України. *Записки Українського мінералогічного товариства*, 9, 7–34.

Кривдик, С.Г., Ткачук, В.И. (1990). Петрология щелочных пород Украинского щита. Киев: Наукова думка.

Кривдік, С.Г., Ткачук, В.І. (1996). Грорудити Східного Приазов'я. *Мінералогічний журнал*, 3, 67–83.

Шаталов, Н.Н. (1986). Дайки Приазовья. Киев: Наукова думка.

Collerson, K.D. (1982). Geochemistry and Rb-Sr geochronology of associated proterozoic peralkaline and subalkaline anorogenic granites from Labrador. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 81, 126–147.

Collins, W.J., Beams, S.D., White, A.J.R., Chappell, B.W. (1982). Nature and origin of A-type granites with particular reference to southeast Australia. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 80, 189–200.

Goodenough, K.M., Upton, B.G.J., Ellam, R.M. (2000). Geochemical evolution of the Ivigtut Granite, South Greenland: a fluorine-rich "A-type" intrusion. *Lithos*, 51, 205–221.

Hanchar, J.M., Watson, E.B. (2003). Zircon saturation thermometry. In Hanchar J.M., Hoskin P.W.O. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. Zircon, 53, 89–112.

Kogarko, L.N. (1990). Ore-forming potential of alkaline magmas. *Lithos*, 26, 167-175.

Kovalenko, V.I, Tsaryeva, G.M., Goreglyad, A.V., Yarmoluk, V.V., Troitsky, V.A. (1995). The peralkaline-granite related Kiialdsan-Buregiey Rare metal (Zr, Nb, REE) deposit Western Mongolia. *Economic Geology*, 90, 530–547.

Markl, G., Marks, M., Schwinn, G., Sommer, H. (2001). Phase equilibrium constraints on intensive crystallization parameters of the Illimaussaq Complex, South Greenland. *Journal of Petrology*, 42, 2231-2258.

Marks, M., Vennemann, T., Siebel, W., Mark, L.G. (2003). Quantification of magmatic and hydrothermal processes in a peralkaline syenite-alkali granite complex based on textures, phase equilibria, and stable and radiogenic isotopes. *Journal of Petrology*, 44, 1247–1280.

Marr, R.A., Baker, D.R., Williains-Jones, A.E. (1998). Chemical controls on the solubility of Zr-bearing phases in simplified peralkaline melts and application to the Strange Lake intrusion, Quebec-Labrador. *Canadian Mineralogist*, 36, 1001- 1008.

Miller, R.R. (1986). Geology of the Strange Lake Alkalic Complex and the associated Zr-Y-Be-REE mineralizalion. Newfoundland Departmen of Mines and Energy. *Mineral Development Division, Report 86-1*, 11–19.

Miller, R.R. (1990). The Slrange Lake pegmatile-aplite hosted rare metal deposit, Labrador. Newfoundland Department of Mines and Energy. *Geological Survey Branch, Report 90-1*, 171–182.

Salvi, S., Williams-Jones, A.E. (1990). The role of hydrothermal processes in the granite hosted Zr, Y, REE deposit at Strange Lake, Quebec/Labrador: evidence from fluid inclusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 2403–2418.

Salvi, S., Williams-Jones, A.C. (1996). The role of hydrothermal processes in concentrating HFSE in the Strange Lake peralkaline complex, northeastern Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 1917–1932.

Salvi, S., Williams-Jones, A.E. (2005). Alkaline granite-syenite deposits. In Linnen R.L., Samson I., Breaks F.W. Rare-element geochemistry and mineral deposits. Geological Association of Canada.

Scalliet, B., MacDonald, R. (2001). Phase relations of peralkaline silicic magmas and petrogenetic implications. *Journal of Petrology*, 42, 825–845.

Scarfe, C.M. (1977). Viscosity of a pantellerite melt at one atmosphere. *Canadian Mineralogist*, 15, 185–189.

Schmitt, A.K, Emmermann, L.R., Trumbull, R.B., Bühn, B., Henjes Kunst, F. (2000). Petrogenesis and $^{40}Ar/^{30}Ar$ geochronology of the Brandberg Complex, Namibia: evidence of major mantle contribution in mantle and peralkatine granites. *Journal of Petrology*, 41, 559–576.

Schmitt, A.K.. Trumbull, R.B., Dulski, P., Emmermann, R. (2002). Zr-Nb-REE mineralization in peralkalinc granites from the Amis Complex. Brandberg (Namibia): evidence for magmatic pre-enrichment from melt inclusions. *Economic Geology*, 97, 399–413.

Watson, E.B. (1979). Zircon saturation in felsic liquids: Experimental resualts and applications to trace element geoschemistry. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 70, 407–419.

Zajac, J.S. (1992). The Strange Lake Complex and its yttrium and zirconium mineralization. *Society for Mining Metallurgy and Exploration Abstract*, 69.

Zaraisky, G.P., Korzhinskaya, V., Kotova, N. (2010). Experimental studies of Ta_2O_5 and columbite–tantalite solubility in fluoride solutions from 300 to 550°C and 50 to 100 MPa. *Mineralogy and Petrology*, 99, 287–300. https://doi: 10.1007/s00710-010-0112-z

Chevychelov, V.Y., Zaraisky, G.P., Borisovskii, S.E., Borkov, D.A. (2005). Effect of melt composition and temperature on the partitioning of Ta, Nb, Mn, and F between granitic (alkaline) melt and fluorine-bearing aqueous fluid: Fractionation of Ta and Nb and conditions of ore formation in rare-metal granites. *Petrology,* 13, 305–321.

Reference

Andreev, G.V., Ripp, G.S. (1996). Rare-metal epidole-quartz metasomatites of the Khaldzan Buregteg massif. *Zap. Vses. Mineral. Obshch.*, 125, 24-30. [in Russian]

Andreev, G.V., Ripp, G.S., Sharakshinov, A.O., Minin, A.D. (1994). Rare-metal mineralization in alkaline granitoids of Western Mongolia. Ulan Ude: BNTS SO RAN. [in Russian].

Buturlinov, N.V. (1979). Magmatism of graben depression of south part of the East-Europinian platform in Fenerozoic. . *Extended abstract … Doctor's thesis (Geology and Mineralogy Science): 04.00.08.* Kyiv. [in Russian]

Chevychelov, V.Y., Zaraisky, G.P., Borisovskii, S.E., Borkov, D.A. (2005). Effect of melt composition and temperature on the partitioning of Ta, Nb, Mn, and F between granitic (alkaline) melt and fluorine-bearing aqueous fluid: Fractionation of Ta and Nb and conditions of ore formation in rare-metal granites. *Petrology,* 13, 305–321.

Collerson, K.D. (1982). Geochemistry and Rb-Sr geochronology of associated proterozoic peralkaline and subalkaline anorogenic granites from Labrador. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 81, 126-147.

Collins, W.J., Beams, S.D., White, A.J.R., Chappell, B.W. (1982). Nature and origin of A-type granites with particular reference to southeast Australia. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 80, 189-200.

Dubyna, O.V., Kryvdik, S.G. (2013). Geochemistry of grorudites of Eastern Azov region. *Visnyk of Taras Shevchenko National University of Kyiv. Geology*, 1, 8-11. [in Ukrainian]

Eliseev, N.A., Kushev, V.G., Vinogradov, D.P. (1965). Proterozoic intrusive complex of the Eastern Azov region. Moscow-Leningrad: Nauka. [in Russian]

Goodenough, K.M., Upton, B.G.J., Ellam, R.M. (2000). Geochemical evolution of the Ivigtut Granite, South Greenland: a fluorine-rich "A-type" intrusion. *Lithos*, 51, 205-221.

Hanchar, J.M., Watson, E.B. (2003). Zircon saturation thermometry. In Hanchar J.M., Hoskin P.W.O. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Zircon*, 53, 89-112.

Kogarko, L.N. (1990). Ore-forming potential of alkaline magmas. *Lithos*, 26, 167-175.

Kovalenko, V.I, Tsaryeva, G.M., Goreglyad, A.V., Yarmoluk, V.V., Troitsky, V.A. (1995). The peralkaline-granite related Kiialdsan-Buregiey Rare metal (Zr, Nb, REE) deposit Western Mongolia. *Economic Geology*, 90, 530-547.

Kryvdik, S.G., Tkachuk, V.I. (1990). Petrology of alkaline rocks of the Ukrainian Shield. Kyiv: Naukova dumka. [in Russian]

Kryvdik, S.G., Tkachuk, V.I. (1996). Grorudites of Eastern Azov region. *Minralogical journal*, 3, 67-83. [in Ukrainian]

Kryvdik, S.G., Voznyak, D.K., Sharygin, V.V., Dubyna, O.V. (2012). Minerals of alkaline rocks of Ukraine. *Proceedings of the Ukrainian Mineralogical Society,* 9, 7-34. [in Ukrainian]

Kvasnytsya, V.M., Vyshnevskyi, O.A., Kvasnytsya, I.V., Gurnenko, I.V. (2016). Dipyramidal zircon crystals from alkaline rocks of the Azov Region. *Minralogical journal*, 38, 9-23. https://doi.org/10.15407/mineraljournal.38.03.009

Markl, G., Marks, M., Schwinn, G., Sommer, H. (2001). Phase equilibrium constraints on intensive crystallization parameters of the Illimaussaq Complex, South Greenland. *Journal of Petrology*, 42, 2231-2258.

Marks, M., Vennemann, T., Siebel, W., Mark, L.G. (2003). Quantification of magmatic and hydrothermal processes in a peralkaline syenite-alkali granite complex based on textures, phase equilibria, and stable and radiogenic isotopes. *Journal of Petrology*, 44, 1247-1280.

Marr, R.A., Baker, D.R., Williains-Jones, A.E. (1998). Chemical controls on the solubility of Zr-bearing phases in simplified peralkaline melts and application to the Strange Lake intrusion, Quebec-Labrador. *Canadian Mineralogist*, 36, 1001- 1008.

Miller, R.R. (1986). Geology of the Strange Lake Alkalic Complex and the associated Zr-Y-Be-REE mineralizalion. Newfoundland Departmen of Mines and Energy. *Mineral Development Division, Report 86-1*, 11-19.

Miller, R.R. (1990). The Slrange Lake pegmatile-aplite hosted rare metal deposit, Labrador. Newfoundland Department of Mines and Energy. *Geological Survey Branch, Report 90-1*, 171-182.

Salvi, S., Williams-Jones, A.C. (1996). The role of hydrothermal processes in concentrating HFSE in the Strange Lake peralkaline complex, northeastern Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 1917-1932.

Salvi, S., Williams-Jones, A.E. (1990). The role of hydrothermal processes in the granite hosted Zr, Y, REE deposit at Strange Lake, Quebec/Labrador: evidence from fluid inclusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 2403-2418.

Salvi, S., Williams-Jones, A.E. (2005). Alkaline granite-syenite deposits. In Linnen R.L., Samson I., Breaks F.W. Rare-element geochemistry and mineral deposits. Geological Association of Canada.

Scalliet, B., MacDonald, R. (2001). Phase relations of peralkaline silicic magmas and petrogenetic implications. *Journal of Petrology*, 42, 825-845.

Scarfe, C.M. (1977). Viscosity of a pantellerite melt at one atmosphere. *Canadian Mineralogist*, 15, 185-189.

Schmitt, A.K, Emmermann, L.R., Trumbull, R.B., Bühn, B., Henjes Kunst, F. (2000). Petrogenesis and $^{40}Ar/^{30}Ar$ geochronology of the Brandberg Complex, Namibia: evidence of major mantle contribution in mantle and peralkatine granites. *Journal of Petrology*, 41, 559-576.

Schmitt, A.K.. Trumbull, R.B., Dulski, P., Emmermann, R. (2002). Zr-Nb-REE mineralization in peralkalinc granites from the Amis Complex. Brandberg (Namibia): evidence for magmatic pre-enrichment from melt inclusions. *Economic Geology*, 97, 399-413.

Shatalov, N.N. (1986). Dikes of the Azov region. Kyiv: Naukova dumka. [in Russian]

Watson, E.B. (1979). Zircon saturation in felsic liquids: Experimental resualts and applications to trace element geoschemistry. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 70, 407-419.

Zajac, J.S. (1992). The Strange Lake Complex and its yttrium and zirconium mineralization. *Society for Mining Metallurgy and Exploration Abstract*, 69.

Zaraisky, G.P., Korzhinskaya, V., Kotova, N. (2010). Experimental studies of Ta_2O_5 and columbite–tantalite solubility in fluoride solutions from 300 to 550°C and 50 to 100 MPa. *Mineralogy and Petrology*, 99, 287–300. https://doi: 10.1007/s00710-010-0112-z

Надійшла до редколегії 30.10.19

O. Dubyna[1,2], Dr. Sci. (Geol.), Senior Researcher
E-mail: dubyna_a@ukr.net;
S. Kryvdik[1], Dr. Sci. (Geol.-Min.), Prof.
E-mail: kryvdik@ukr.net;
V. Belskyy[1], PhD (Geol.)
E-mail: belskyi_vm@ukr.net;
O. Vyshnevskyi[1], PhD (Geol.-Min.), Senior Researcher
E-mail: vyshnevskyy@i.ua;
[1]M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine,
34 Acad. Palladina Ave., 03680, Kyiv-142, Ukraine;
[2]Taras Shevchenko National University of Kyiv, Institute of Geology,
90 Vasylkivska Str., Kyiv, 03022, Ukraine

ACCESSOR MINERALS OF RARE METALS IN THE GRORUDITES OF EASTERN AZOV (UKRAINE)

Unlike other Precambrian platforms and shields, alkaline granites and their hypabyssal and effusive variaties in Ukraine have limited distribution. In Eastern Azov region dike analogs of alkaline granites (grorudites) are known. They are different in chemical and mineral composition and considered as analogs of pantellerites (aegirine hihg-Ti) and comendites (amphibole low-Ti). The high-Ti aegirine grorudites are more intensively enriched with incompatible rare elements (REE, Zr, Nb) compared with their low-Ti varieties. Despite the high or elevated concentration of HFSE in grorudites, there are few of their own minerals in these rocks. Thus, in high-Ti grorudites there have been identified such minerals of rare elements as monazite-(Ce), bastnäsite-(Ce), britholite-like mineral and rare earth apatite, zircon and undiagnosed zirconium mineral, whereas only zircon and niobium-containing rutile are diagnosed in amphibole one. These minerals are very small in size, the largest of them can reach 15-20 μm (sometimes up to 50 μm), although most of them do not exceed 10 μm (usually 5-6 μm). It is assumed that a significant part of rare metals are isomorphically included in rock-forming minerals (alkaline pyroxenes and amphiboles), and zirconium minerals, at least part of them, are secondary and formed as result of changing of primary sodium (eudialyte, catapleite, ilerite) or calcium (gittingsite) zirconosilicates which are more typical for peralkaline (agpaitic) rocks. Taking into account the peculiarities of the mineral composition, geochemical features and rare-earth mineralization of the Azov region, there is reason to believe that the HFSE mineralization of these rocks is a consequence of the differentiation of the primary igneous silica unsaturated melt(s). Secondary hydrothermal processes are weakly manifested in the studied rocks and probably presented by replacement of primary accessory minerals. Elevated or high concentrations of Nb in high-Ti grorudites and absence of Nb-minerals may indicate that the PT-condition of differentiation of these rocks (low F concentration, high fO_2, and hypabyssal conditions of crystallization) did not contribute to their crystallization. The presence of grorudites in this region increase the prospects of discovering small alkaline granite massifs (holocrystalline analogues of grorudites) to which deposits and/or occurrences of Nb, REE, Zr, Sn, Be can be related.

Keywords: grorudite, zirconium minerals, monazite-(Ce), bastnäsite-(Ce), britholite-like mineral, REE-apatite.

А.Дубина[1,2], д-р геол. наук, ст. науч. сотруд.
E-mail: dubyna_a@ukr.net;
С. Кривдик[1], д-р геол.-минералог. наук, проф.
E-mail: kryvdik@ukr.net;
В. Бельский[1], канд. геол. наук,
E-mail: belskyi_vm@ukr.net;
А. Вишневский[1], канд. геол.-минералог. наук, ст. науч. сотруд.
E-mail: vyshnevskyy@i.ua;
[1]Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П. Семененко НАН Украины,
пр. Акад. Палладина, 34, г. Киев, 03680, Украина;
[2]Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
УНИ "Институт геологии", ул. Васильковская, 90, г. Киев, 03022, Украина

АКЦЕССОРНЫЕ МИНЕРАЛЫ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ В ГРОРУДИТАХ ВОСТОЧНОГО ПРИАЗОВЬЯ (УКРАИНА)

В отличие от других докембрийских платформ и щитов на территории Украины щелочные граниты и их гипабиссальные и эффузивные аналоги распространены ограниченно. В Восточном Приазовье известны дайковые аналоги щелочных гранитов (грорудиты), которые являются дискретными по химическому и минеральному составу и рассматриваются как аналоги пантеллеритов (эгириновые высокотитанистые) или комендитов (амфиболовые низкотитанистые). Высокотитанистые эгириновые грорудиты интенсивнее обогащены некогерентными редкими элементами (REE, Zr, Nb) по сравнению с их низкотитанистыми разновидностями. Несмотря на высокое или повышенное содержание HFSE в грорудитах, в этих породах мало их собственных минералов-концентраторов. Так, в первых выявлены и проанализированы такие минералы редких элементов, как монацит-(Ce), бастнезит-(Ce), бритолитоподобный минерал и редкоземельный апатит, циркон и окончательно недиагностированный минерал циркония, тогда как в амфиболовом грорудите диагностирован только циркон и ниобийсодержащий рутил. Упомянутые минералы имеют очень мелкие размеры, самые крупные из них могут достигать 15–20 μm (иногда до 50 μm), большинство не превышает 10 μm (чаще 5–6 μm). Предполагается, что значительная часть редких металлов изоморфно входит в состав породообразующих минералов (щелочные пироксены и амфиболы), а минералы циркония, по крайней мере их часть, являются вторичными и образовались за счет первичных натриевых (эвдиалит, катаплеит, илерит) или кальциевых (гиттингсит) цирконосиликатов, характерных для пересыщенных щелочами (агпаитовых) пород. Учитывая петрологические особенности и характер редкоземельной минерализации грорудитов Приазовья, есть основания полагать, что HFSE минерализация этих пород является следствием дифференциации первичного ненасыщенного кремнеземом исходного магматического расплава. Вторичные гидротермальные процессы слабо проявлялись в исследуемых породах и приводят, в основном, к замещению первичных акцессорных минералов. Учитывая повышенные или высокие концентрации Nb в высокотитанистых грорудитах и незначительное количество или отсутствие собственных Nb-минералов, вероятно, что физико-химические параметры дифференциации этих пород (низкая концентрация F, высокая fO_2 и гипабиссальные условия кристаллизации) не способствовали их кристаллизации. Наличие в этом регионе грорудитов расширяет перспективы выявления небольших массивов подобных щелочных гранитов (полнокристаллических аналогов грорудитов), с которыми могут быть связаны месторождения и/или проявления Nb, REE, Zr, Sn, Be.

Ключевые слова: грорудит, циркониевые минералы, монацит-(Ce), бастнезит-(Ce), бритолитоподобный минерал, REE-апатит.