

УДК 553.493(477.63)

Степан Кривдік¹, Віктор Шаригін^{2, 3}, Олександр Дубина¹

¹Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М. П. Семененка НАНУ,
просп. акад. Палладіна, 34, Київ, Україна, 01142,
kryvdik@ukr.net

²ФДБУН Інститут геології і мінералогії імені В.С. Соболева СБ РАН,
Новосибірськ, РФ

³ФДБОУ ВПО Новосибірський державний університет,
sharygin@igm.nsc.ru

Ta-Nb МІНЕРАЛІЗАЦІЯ В ЛУЖНИХ ПОРОДАХ ПРИАЗОВ'Я І ПРИДНІПРОВ'Я

Наведено результати дослідження мінералів-концентраторів Nb в лужних породах Приазов'я і Придніпров'я (Україна). У маріуполітах Октябрського масиву проаналізовано натро- і кальціопірохлор. Натропірохлор відрізняється високим вмістом Na (10,05–10,85 % Na₂O), рідкісноземельних елементів (12–18 % REE₂O₃), урану (7,30–12,86 % UO₂) та низьким вмістом Ta. У дайкових мікрофойятах цього масиву проаналізовано взірці кальціопірохлору, варіабельні за вмістом Ta₂O₅, Na₂O, ZrO₂. В агпаїтових фонолітах серед мінералів групи пірохлору виявлено два різновиди: багатий на Ta (до 23,8 % Ta₂O₅) і Zr (11,6 % ZrO₂) натропірохлор та багатий на РЗЕ фторцеріопірохлор (до 31 % REE₂O₃) з високим вмістом U₃O₈ (до 9,05 %). Мінерали групи пірохлору з фойяїтів Малотерсянського масиву поширені незначно, представлені фторкальціопірохлором. У лужних метасоматитах Дмитрівки серед мінералів групи пірохлору переважають різновиди з підвищеним або високим вмістом РЗЕ та низьким або помірним Ta, Th і U. В окремих взірцях зафіксовано плумбопірохлор (32,8 % PbO) та ніобат з високим вмістом Y (до 15 % Y₂O₃), який трактовано як ітропірохлор. Особливістю мінералів групи пірохлору в карбонатитах і фенітах Хлібодарівського кар'єру є підвищений вміст ThO₂ (до 9,9 %), REE₂O₃ (9 %) за низького вмісту UO₂ (0,22 %) і Ta₂O₅.

Ключові слова: лужні породи, пірохлор, хімічний склад, Приазов'я, Придніпров'я, Україна.

У Приазов'ї, особливо в його східній частині, давно відомі лужні породи магматичного й метасоматичного походження, з якими пов'язана мінералізація рідкісних металів: Nb, Ta, Zr, REE і Y. Останніми роками ми досліджували мінералізацію рідкісних металів (Nb, Ta, Zr, REE, Y, Li, Sr) у лужних магматичних породах Октябрського й Малотерсянського масивів та в лужних метасоматитах (фенітах) Дмитрівського кар'єру і карбонатитах Хлібодарівського кар'єру (Східне Приазов'я). Головними концентраторами Nb і Ta у цих об'єктах є мінеральні різновиди з надгрупи пірохлору. Достатньо зрідка трапляються колумбіт та мінерал Nb й Y – фергусоніт-Y.

Мінерали групи кальціопірохлору в дайкових мікрофойятах Октябрського масиву відмінні за вмістом Ta₂O₅, Na₂O, ZrO₂. Окрім “звичайного” пірохлору, характерного для

маріуполітів, виявлено досить високотанталовий (13,2 % Ta_2O_5) різновид з високим вмістом ZrO_2 (до 6,7 %). Іноді трапляється кальціпірохлор, зерна якого по периферії збагачені PbO та збіднені Ta_2O_5 порівняно з центральною частиною (до 8,7 % Ta_2O_5).

В агпайтових фенолітах масиву серед мінералів групи пірохлору виявлено два різновиди: перший – багатий на Ta (до 23,8 % Ta_2O_5) і Zr (11,6 % ZrO_2) натропірохлор; другий – багатий на REE фторцеріопірохлор (до 31 % REE_2O_3) з високим вмістом U_3O_8 (до 9,05 %) (рис. 1, 2).

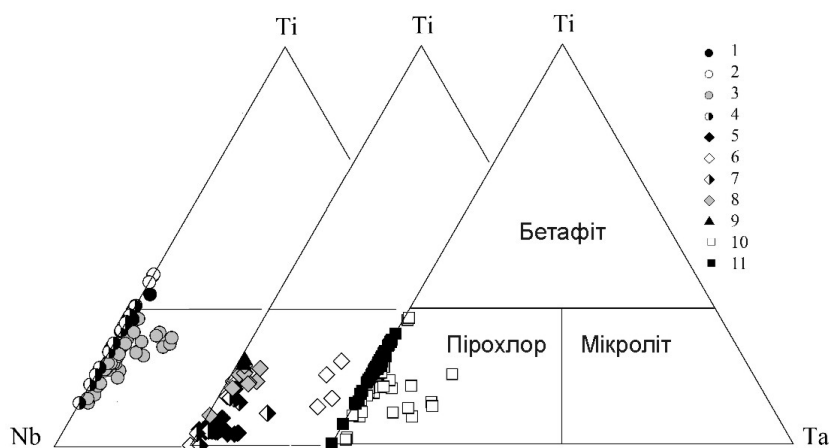


Рис. 1. Класифікаційна діаграма мінералів надгрупи пірохлору (B-позиція).

Дмитрівський кар'єр: 1 – мінерали групи пірохлору; 2 – мінерали групи пірохлору, збагачені титаном; 3 – плумбопірохлор; 4 – ітропірохлор-(Y); Октябрський масив: 5 – із дайкового мікрофойїту; 6 – з агпайтового феноліту; 7 – з маріуполіту; 8 – з маріуполітів*; 9 – мінерали групи пірохлору Малотерсянського масиву; 10 – з Чернігівського масиву; 11 – з Хлібодарівського кар'єру.

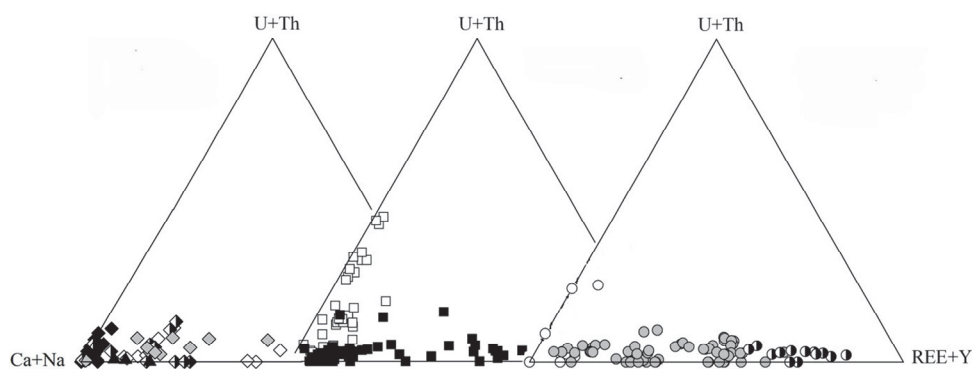


Рис. 2. Співвідношення деяких елементів (A-позиція) у мінералах групи пірохлору з лужних порід Східного Приазов'я. Умовні позначення див. на рис. 1.

*“Silicified” pyrochlore from nepheline syenite (mariupolite) of the Mariupol Massif, SE Ukraine: A new insight into the role of silicon in the pyrochlore structure / M. Dumańska-Słowik, A. Pieczka, G. Tempesta et al. // Amer. Miner. – 2014. – Vol. 99. – P. 2008–2017.

У маріуполітах проаналізовано натро- і кальціопірохлор. Натропірохлор відрізняється від більшості опублікованих даних високим вмістом Na (10,05–10,85 % Na₂O), REE (12–18 % REE₂O₃), U (7,30–12,86 % UO₂) та низьким вмістом Ta. Кальціопірохлор подібний до більшості взірців пірохлору з маріуполітів, аналізи яких опубліковано.

У фойяїтах Малотерсянського масиву мінерали групи пірохлору поширені менше. Проаналізовані різновиди належать до фторкальціопірохлору з помірним вмістом Ta₂O₅ (1,06–1,50 %), UO₂ (0,53–0,65), Ce₂O₃ (1,99–2,76 %) та підвищеним – SrO (1,99–2,13 %).

У лужних метасоматитах Східного Приазов'я діагностовано власні мінерали Nb і Ta трьох груп – пірохлору, колумбіту і фергусоніту. Найбільше їх виявлено в суттєво альбітових і мікроклін-альбітових лужних метасоматитах Дмитрівського кар'єру та карбонатитах і фенітах Хлібодарівського кар'єру.

Мінерали групи пірохлору в лужних метасоматитах (фенітах) Дмитрівки різноманітніші за хімічним складом. Серед них переважають мінерали групи пірохлору з підвищеним або високим вмістом REE та низьким або помірним – Ta, Th і U. Плюмбопірохлор (32,8 % PbO) з високий вмістом WO₃ (~ 8 %) виявлено в піроксен-біотитовому альбітиті. Включенням пірохлору в цирконі або в зростках з ним притаманний високий уміст Y (до 7–15 % Y₂O₃) та Yb (до 4,3 % Yb₂O₃), а ділянками – високий вміст Ta₂O₅ (до 12,7 %) та підвищений – ThO₂ (1,7–2,8 %).

В інших пробах лужних метасоматитів Дмитрівки виявлено різновид мінералу групи пірохлору з високим вмістом REE₂O₃ (19 %) та підвищеним – Y₂O₃, а також різновиди з високим умістом PbO (до 29 %), ThO₂, SrO і BaO.

Ніобат з високим вмістом Y (до 15 % Y₂O₃), який трактують як ітропірохлор, на відміну від зазначеного вище різновиду, багатого на Y і Yb, має низький вміст Ta і Ce. Наразі це перші знахідки мінералів групи пірохлору з таким високим вмістом ітрію. Мінерал неоднорідний за будовою, має досить мінливий уміст Y в різних ділянках та підвищений уміст Zr (до 6,35 % ZrO₂).

Особливістю мінералів групи пірохлору в карбонатитах і фенітах Хлібодарівського кар'єру є підвищений вміст ThO₂ (1,8–1,9 %, в окремих зернах – до 9,9 %), причому цей компонент у більшості випадків переважає над UO₂, REE₂O₃ (9 %) за низького вмісту UO₂ (0,22 %) і Ta₂O₅. Вміст рідкісноземельних елементів достатньо варіабельний: (La₂O₃ + Ce₂O₃) – від 1,9 до 7,0 %. Мінерали групи пірохлору у фенітах подібні до таких із жильних карбонатитів цього кар'єру за низьким вмістом Ta і неоднорідним розподілом REE (помірний або низький у центральній частині кристалів до 16 % REE₂O₃ на периферії зерен). У карбонатитах мінерали групи пірохлору мають високий вміст Y – до 4,0 % Y₂O₃, а в церіопірохлорі з феніту – до 5,13 %; виявлено його позитивну кореляцію з концентрацією REE.

Значне переважання мінералів групи пірохлору над іншими ніобатами в лужних магматичних породах і лужних метасоматитах Східного Приазов'я зумовлено, вочевидь, високою лужністю (і перенасиченістю лугами) цих порід.

Найбільш збагачені Ta різновиди пірохлору виявлено в магматичних і метасоматичних породах, пересичених лугами. Мінерали групи пірохлору в породах з коефіцієнтом агаїтності $(Na + K)/Al > 1$ або в асоціації з лужними піроксенами можуть бути й високотанталові.

Переважає більшість досліджуваних мінералів групи пірохлору, у тім числі збагачені Ta і U (іноді Th), на трикутних діаграмах Nb–Ta–Ti (див. рис. 1) і (Ca + Na)–(U + Th)–(REE + Y) (див. рис. 2) розташована в полі групи пірохлору, тільки деякі з них можна зачислити до гатчетоліту, а різновиди, суттєво збагачені REE, – до мариньякіту

(див. рис. 2). Відмінним від мінералів групи пірохлору є різновид, багатий на Pb, – плумбопірохлор, а також багатий на Sr і, частково, на Ba різновид пірохлору. У типових магматичних породах Октябрського й Малотерсянського масивів та карбонатитах Чернігівського масиву мінералам групи пірохлору притаманний низький уміст Y, а серед рідкісноземельних елементів у них переважають легкі лантаноїди.

Уважають, що барієві, калієві, частково стронцієві, а також багаті на Ce різновиди групи пірохлору утворюються внаслідок вторинних низькотемпературних процесів, у тім числі звітрювання. Це не зовсім узгоджується з результатами наших досліджень. У високотемпературних метасоматитах Дмитрівського кар'єру наявні різновиди пірохлору з високим вмістом REE, Sr і Ba, в Октябрському масиві – з високим вмістом REE₂O₃, у карбонатитах Хлібодарівського кар'єру – з високим вмістом Sr (до 4,9 % SrO).

Отже, за результатами мікрозондового дослідження мінералів Nb і Ta в лужних метасоматитах Приазов'я та магматичних породах Октябрського, Малотерсянського й Чернігівського масивів визначено значне розмаїття цих мінералів.

*Стаття: надійшла до редакції 23.07.2018
прийнята до друку 06.08.2018*

Stepan Kryvdik¹, Viktor Sharygin^{2, 3}, Oleksandr Dubyna¹

¹*M. P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation
of NAS of Ukraine,
34, Acad. Palladin Av., Kyiv, Ukraine, 03680,
kryvdik@ukr.net*

²*V. S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy of RAS, Novosibirsk, Russia*

³*Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia,
sharygin@igm.nsc.ru*

Ta-Nb MINERALIZATION IN ALKALINE ROCKS OF THE AZOV AND MIDDLE DNEIPER REGIONS

The results of niobium minerals investigation in alkaline rocks of the Azov and Middle Dnieper regions are presented.

In the mariupolites of the Oktiabrskiy massif, natro- and calciopyrochlore have been analyzed. Natropyrochlore differs from most published analyzes by high Na (10.05–10.85 % Na₂O), REE (12–18 % REE₂O₃) and U (7.3–12.86 % UO₂) and low Ta content.

In the dike microfoyaies of this massif investigated calciopyrochlore varies in the content of Ta₂O₅, Na₂O, ZrO₂.

In agpaite phonolites among the minerals of the pyrochlore group two types were found: (1) rich in Ta (up to 23.8 % Ta₂O₅) and Zr (11.6 % ZrO₂) natropyrochlore; (2) enriched in REE fluorceriopyrochlore (up to 31 % REE₂O₃) with a high content of U₃O₈ (up to 9.05 %).

Minerals of the pyrochlore group from foyaies of Malotersianskiy massif have a negligible distribution and are represented by fluorocalciopyrochlore.

In alkaline metasomatites of Dmytrivka among minerals of the pyrochlore group, the varieties prevail with increased or high content of REE and low or moderate – Ta, Th and U. In some samples, plumbopyrochlore (32.8 % PbO) and niobate with high Y content (up to 15 % Y₂O₃), probable yttriumpyrochlore, are presented too.

The peculiarity of the pyrochlore group minerals in the carbonatites and fenites of Khlivodavivskyi quarry is the high ThO₂ content (up to 9.9 %), REE₂O₃ (9 %) at low UO₂ (0.22 %) and Ta₂O₅.

Key words: alkaline rocks, pyrochlore, chemical composition, Azov region, Middle Dnieper region, Ukraine.