

УДК 552.11

ВЕРТИКАЛЬНАЯ ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ АЗОВСКОГО ЦИРКОНИЙ-РЕДКОЗЕМЕЛЬНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (УКРАИНА)

Е.М. Шеремет¹, В.А. Исаев¹, С.Н. Стрекозов², В.В. Груба²,
Т.П. Волкова³, Н.Г. Агаркова¹, Л.Д. Сетая¹, И.Ю. Николаев¹

¹- УкрНИИМИ НАНУ, г. Донецк, Украина

²- КП "Южукргеология", г. Днепрпетровск, Украина

³- ДонНТУ, г. Донецк, Украина

В Азовському цирконій-рідкісноземельному родовищі виявлено вертикальну геохімічну зональність і вперше для рідкісноземельно-рідкіснометальній провінції Українського кристалічного щита зроблено висновок про індикаторне й пошукове значення відношення суми рідкісноземельних елементів (La+Ce+Y+Yb) до цирконію.

Within the Azov zirconium-rare-earth deposit a vertical geochemical zoning has been revealed. For the first time for a rare-earth-rare-metal province of the Ukrainian crystalline shield it is concluded of the indicated and prospecting importance of the rare earths sum (La+Ce+Y+Yb) to Zr.

ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ

Азовское цирконий-редкоземельное месторождение, расположенное в восточной части Приазовского геоблока Украинского кристаллического щита, отнесено к новому типу рудной формации - габбро-сиенитовой [10], в которой оруденение связывается со щелочноземельными сиенитами. Месторождение является уникальным по запасам Zr и TR, концентрациям редких земель в руде и соотношению Y_2O_3 к ΣTR_2O_3 [8].

На генезис месторождения имеются две точки зрения.

1. Рудные образования возникли в результате

магматической дифференциации [5, 8, 9].

2. Основная масса рудных минералов образовалась на этапе магматической кристаллизации, при этом в распределении TR важная роль принадлежала процессу фракционной дифференциации рудных минералов. Но высокая концентрация TR, Zr и F объясняется переносом редких земель и тепла восходящими трансмагматическими потоками мантийных флюидов [6].

Реализация того или иного механизма образования руд должна отражаться на особенностях геохимического поля Азовского месторождения.

Геохимическими исследованиями установлено перераспределение рудных и сопутствующих элементов и повышение степени неоднородности распределения их при переходе от исходных однородных вмещающих пород к максимально преобразованным «такситовым» [2], хотя генетическая причина установленных закономерностей не названа.

Азовское месторождение (петрография, геохимия)

Азовское месторождение приурочено к Азовской структуре Володарского массива, являющегося составной частью сложнопостроенного полифациального Южно-Кальчикского сиенит-граносиенитового массива.

В центре Азовской структуры располагается амебообразное в плане тело неправильной формы с многочисленными заливами в окружающие породы, сложенное неравнозернистыми (от средне до крупнозернистых и пегматоидных) кварцевыми щелочно-полевошпатовыми биотитовыми, реже амфибол-биотитовыми сиенитами светло-серой, белой и розовато-серой окраски (рис. 1). Тело вытянуто в направлении северо-запад – юго-восток и имеет размеры до 1250 м по длинной оси и до 1000 м – по короткой.

Почти со всех сторон кварцевые сиениты облекаются преимущественно «такситовыми» щелочно-полевошпатовыми оливин-пироксен-амфиболовыми, оливин-амфиболовыми, пироксен-амфиболовыми неравнозернистыми и пегматоидными сиенитами зеленовато-серого и темно-серого цвета. Экзоконтакт «такситовых» сиенитов в общих чертах повторяет очертания

центральной части Азовской структуры, видимая мощность пород колеблется от 200 до 400 м. К этим породам приурочено промышленное оруденение, тяготеющее к контакту с центральным телом структуры.

Рудные тела выделяются по повышенному содержанию редких земель и циркония, а также по аномалиям гамма-активности. Выклинивание рудных тел, их верхние и нижние контакты являются постепенными [10].

К периферии структуры «такситовые» сиениты сменяются толщей слабо обособленных друг от друга пятнистых и «такситовых» щелочноземельных и щелочно-полевошпатовых кварцсодержащих и бескварцевых пироксен–амфиболовых, амфиболовых, биотит–амфиболовых, оливин–амфиболовых неравнозернистых и пегматоидных сиенитов зеленовато-серой, серой и розовато-серой окраски. Экзоконтакт этой пачки пород тоже в общих чертах повторяет очертания центрального тела Азовской структуры.

Контакты всех описанных типов пород имеют падение под различными углами к центру структуры, что и позволило ряду авторов [5] высказать мнение о расслоённости пород, слагающих Азовскую структуру, и магматическом генезисе руд месторождения.

Как видно из приведенного выше краткого петрографического описания, в Азовской структуре хорошо обособлен горизонт рудовмещающих «такситовых» сиенитов, по отношению к которому надежно выделяются уровень надрудных пород центральной части Азовской структуры и уровень подрудных пород, представленных в периферических частях структуры.

Нами изучены разрезы по профилям скважин VII, VIII, IX, X, XI, XIII и XV (см. рис. 1), вскрывающие надрудные, рудовмещающие и подрудные породы на всем их простирании, и распределение в породах разных уровней месторождения кларков концентраций (K_k) рудных элементов, вычисленных по данным полуколичественного спектрального анализа 6149 проб. Пробы с содержаниями рудных элементов, превышающими кларковые, контролировались химическим анализом (2808 проб), сходимость результатов хорошая.

В работе использованы следующие геохимические показатели:

$K_1 = La/La^k + Ce/Ce^k + Y/Y^k + Yb/Yb^k$ - рудный показатель для суммы редкоземельных элементов,

$K_2 = Zr/Zr^k$ - рудный показатель для циркония, где:

La, Ce, Y, Yb, Zr – содержания химических элементов в пробах, а $La^k, Ce^k, Y^k, Yb^k, Zr^k$ – их кларки.

При расчетах использовались кларки элементов для средних пород, а в случае их отсутствия - средние значения содержания химических элементов в литосфере [1].

Из результатов обработки геохимических данных очевидно (табл. 1, рис. 2, 3), что рудовмещающие породы и приуроченные к ним рудные тела изменяются по простиранию.

Наиболее продуктивным является блок Азовского месторождения, заключенный между профилями скважин VII – IX. Максимальное оруденение приурочено к профилю VIII, что фиксируется распределением геохимических показателей K_1 и K_2 для рудовмещающих пород и рудных интервалов. Второй по продуктивности блок тяготеет к профилю XIII.

Максимальные значения параметров K_1 и K_2 в надрудных и подрудных породах фиксируются в наиболее рудоносных профилях.

Таблица 1

Распределение средних значений параметров K_1 и K_2 в надрудных, рудовмещающих, рудных интервалах и подрудных породах по профилям скважин VII-XV.

№№ профилей	N*	Надрудные		N	Рудовмещающие		N	Рудные		N	Подрудные	
		K_1	K_2		K_1	K_2		K_1	K_2		K_1	K_2
VII	206	6.0	0.8	263	29.4	3.8	125	60.4	5.6	403	3.0	2.1
VIII	187	34.8	3.6	318	155.7	21.7	313	188.0	27.6	251	7.5	7.8
IX	116	8.1	1.1	302	52.3	5.0	226	74.3	5.7	583	7.0	0.9
X	142	5.7	0.8	425	18.4	4.3	89	70.0	10.9	640	2.5	1.9
XI	182	3.3	1.0	278	16.7	4.3	81	51.2	10.4	526	3.8	1.8
XIII	394	14.8	1.5	556	22.1	7.6	204	67.2	14.9	44	4.8	2.1
XV	121	2.7	1.1	163	3.9	3.0				49	2.6	1.4

Примечание. N – количество анализов в выборках.

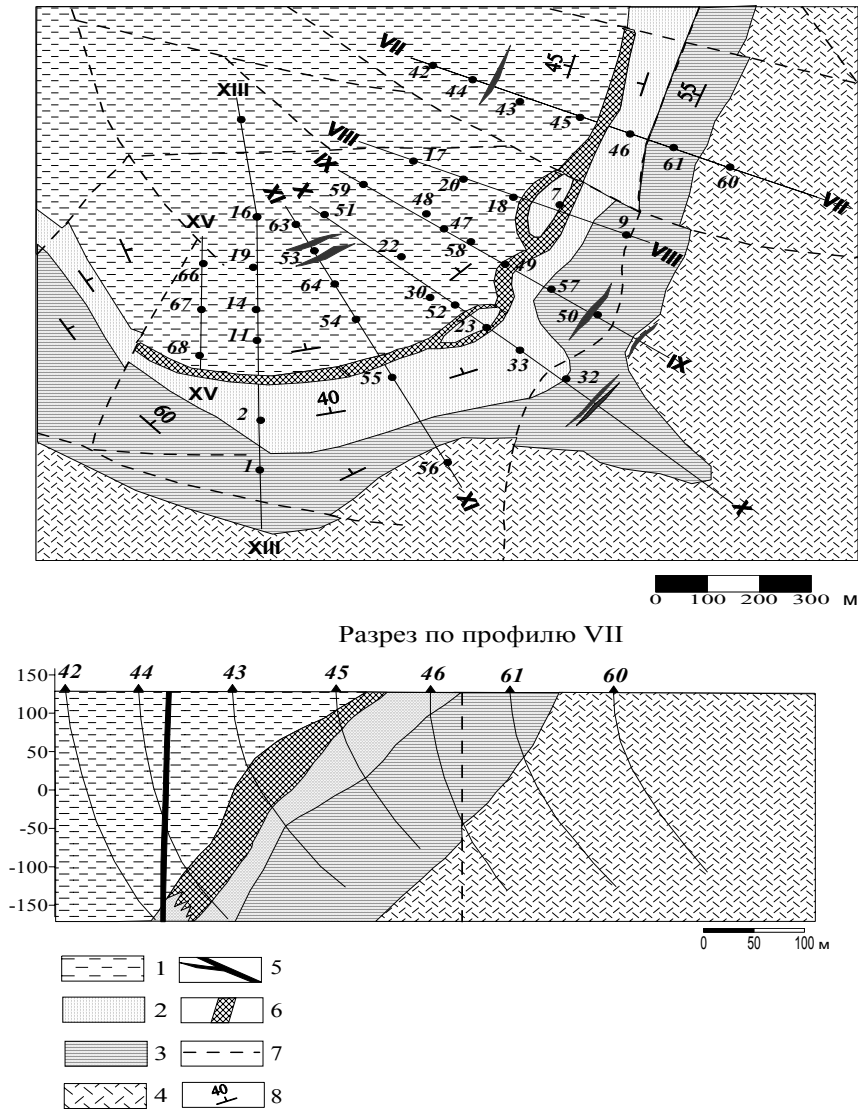


Рис. 1. Геологическая карта Азовского месторождения и разрез по профилю VII (с упрощениями): 1 - кварцевые биотитовые, реже амфибол-биотитовые сиениты (надрудные); 2 - "такситовые" оливин-пироксен-амфиболовые, оливин-амфиболовые, пироксен-амфиболовые сиениты (рудовмещающие); 3 - слабо обособленные пятнистые и "такситовые" амфиболовые, пироксен-, биотит- и оливин-амфиболовые сиениты (подрудные); 4 - пятнистые и однородные пироксен - амфиболовые, реже оливин-амфиболовые и амфиболовые гранитизированные сиениты (вмещающие породы); 5 - диабазы; 6 - рудное тело; 7 - тектонические нарушения; 8 - элементы расслоённости пород

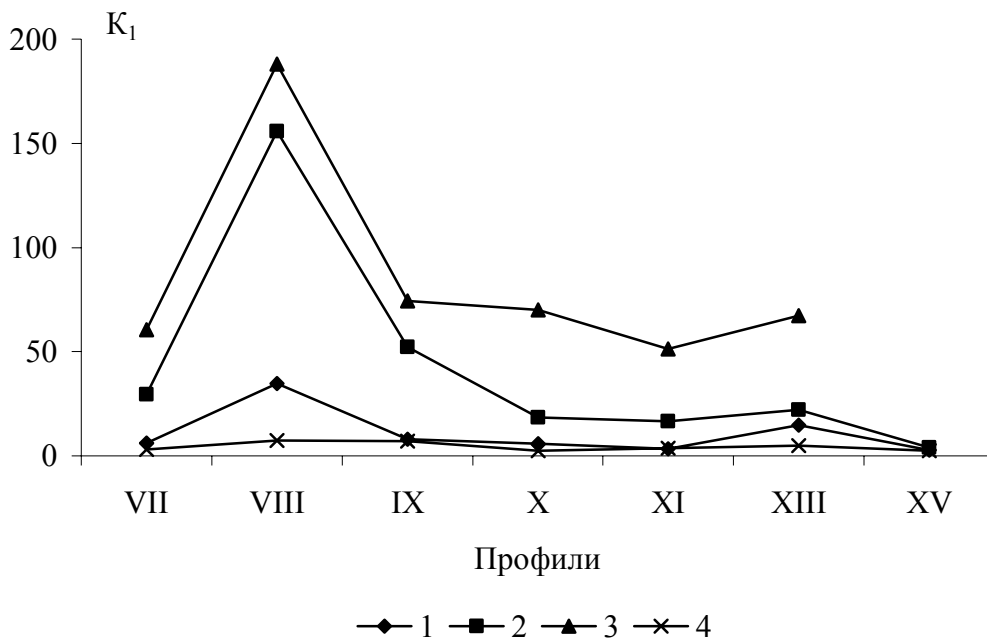


Рис. 2. Распределение параметра K_1 в надрудных (1), рудовмещающих (2), рудных интервалах (3) и подрудных (4) породах по профилям скважин VII-XV Азовского месторождения

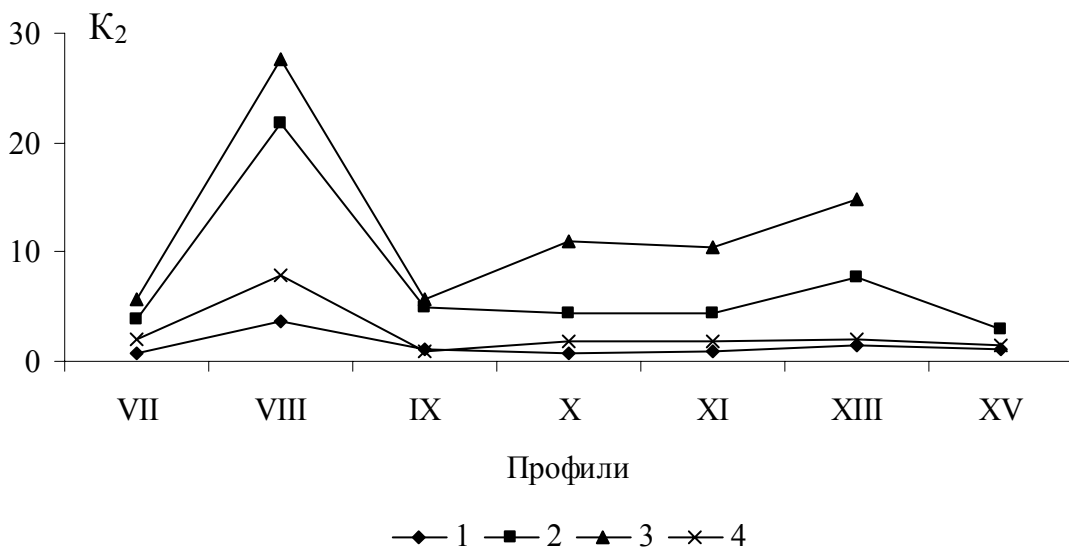


Рис. 3. Распределение параметра K_2 в надрудных (1), рудовмещающих (2), рудных интервалах (3) и подрудных (4) породах по профилям скважин VII-XV Азовского месторождения

Для суммы кларков концентраций редкоземельных элементов (K_1) характерно превышение значения этого показателя в надрудных породах по сравнению с подрудными за исключением профиля XI, где наблюдается обратное соотношение, хотя значения показателей в этом профиле для над- и подрудных пород близки (см. табл. 1).

Для K_k циркония (K_2) наблюдается обратное соотношение, т.е. значения этого показателя в подрудных породах выше, чем в надрудных, за исключением профиля IX, где соотношение обратное, но значения показателей для над- и подрудных пород здесь также близки (см. табл. 1).

Такое поведение рудных геохимических показателей не находит объяснения с точки зрения чисто магматического генезиса оруденения.

Отношение показателей K_1/K_2 может быть использовано в качестве индикатора уровней Азовского месторождения.

Подрудные породы имеют это отношение обычно ниже (табл. 2), чем надрудные, за исключением профиля IX, где соотношение обратное, хотя численное выражение этого показателя в над- и подрудных породах близко.

Таблица 2

Соотношение геохимических параметров K_1/K_2 на различных уровнях Азовского месторождения.

№№ профилей	Надрудные породы	Рудовмещающие породы	Подрудные породы
VII	7.5	7.7	1.4
VIII	9.7	7.2	1.0
IX	7.4	10.5	7.8
X	7.1	4.3	1.3
XI	3.3	3.9	2.1
XIII	9.9	2.9	2.3
XV	2.5	1.3	1.9
Среднее для месторождения	6.8	5.4	2.5

Обсуждение результатов

В ряде работ показано, что металлы, свойственные гранитоидам, при магматическом процессе могут перемещаться в виде силикатно-водных комплексов [13], а редкие металлы при магматических и гидротермальных процессах могут переноситься в виде фторидных, сульфатных и карбонатных комплексных соединений [4, 7].

Что касается Азовского месторождения, то необходимо отметить, что минералы-концентраторы рудных элементов принципиально отличаются друг от друга по своим химическим и физическим характеристикам. Если цирконий концентрируется в цирконе (плотность 4,6-4,7), то редкие земли накапливаются в бритолите и иттробритолите (плотность не менее 4,15), ортите (3,4-4,2), бастнезите (4,9-5,0) и флюорите (3,1-3,2), т.е. в минералах, по плотности часто близких к силикату циркония, но, в отличие от него, имеющих в своих формулах такие ионы и радикалы, как F^- , OH^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} (табл. 3).

Особая роль при формировании Азовского месторождения принадлежит, очевидно, фтору. Кривдик С.Г. с соавторами [5] предложили гипотезу формирования циркониевых и циркон-лантаноидных руд Азовского месторождения в процессе кристаллизационной дифференциации сиенитового расплава в магматической камере, благодаря механизму расслоенных интрузий. При этом подчеркивалась роль летучих компонентов, прежде всего фтора, который не концентрируется в амфиболах, слюдах и апатитах, а накапливается в конечных дифференциатах расплава. На наш взгляд свободный фтор способствовал увеличению подвижности соединений редких земель и в конечном итоге вошел в формулы большинства минералов-концентраторов редкоземельных элементов.

Не отрицая важность кристаллизационной дифференциации сиенитовой магмы в формировании рудных редкоземельных минералов, необходимо отметить, что невозможно только этим объяснить приуроченность богатых руд к определенным структурным участкам Азовского месторождения.

Таблица 3

Краткая характеристика минералов-концентраторов редких элементов Азовского месторождения

Название минерала	Формула [11]	Плотность, г/см ³ [12]
Апатит	$\text{Ca}_5[(\text{F}, \text{OH})(\text{PO}_4)]_3$	
Бастнезит	$(\text{Ce}, \text{La})[\text{F}, \text{CO}_3]$	4,9-5,0
Циркон	$\text{Zr}[\text{SiO}_4]$	4,6-4,7
Иттробритолит	$(\text{Ca}, \text{Y})_5(\text{SiO}_4, \text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F})$	> 4,15
Бритолит	$(\text{Ce}, \text{Ca})_5(\text{SiO}_4, \text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F})$	4,15
Ортит	$(\text{Ca}, \text{Ce}, \text{Th})(\text{Fe}_2, \text{Mg})\text{Al}_2 \cdot [\text{O}, \text{OH}, \text{SiO}_4]$	3,4-4,2
Флюорит	CaF_2	3,1-3,2

Если увязать положение сиенитовой интрузии Южно-Кальчикского массива в ряду нижнепротерозойской магматической зональности (известково-щелочной – субщелочной – щелочной магматизм) от зоны субдукции в Орехово-Павлоградской шовной зоне до восточной оконечности Приазовского геоблока (тыловая часть) [3], то можно предложить гипотезу происхождения сиенитовой магмы за счет глубинных мантийных флюидов. Именно они, ответственные за переплавление высокометаморфизованного гранулитового субстрата, несли тепло, щелочные и редкоземельные элементы.

Мантийные флюиды по ослабленным и деформационным зонам, присутствие которых фиксируется на минеральном уровне, обогащали первичный расплав после его главной кристаллизации, формируя обогащенные рудными элементами участки. При этом цирконий фиксировался в виде циркона преимущественно на нижних уровнях Азовской структуры - в подрудных и рудовмещающих породах, а редкие земли, образующие более подвижные по сравнению с цирконием соединения, перемещались на более высокие «этажи» структуры и концентрировались в рудовмещающих и надрудных породах. Петрографические разности сиенитов, обособившиеся на ранних стадиях магматической дифференциации, играли, вероятно, разную рудоконцентрирующую роль.

ВЫВОДЫ

1. В строении Азовского цирконий-редкоземельного месторождения обнаружена вертикальная геохимическая зональность, выраженная в росте отношения суммы редкоземельных элементов (La+Ce+Y+Yb) к цирконию от подрудных пород к рудовмещающим и надрудным.

2. Вертикальная геохимическая зональность свидетельствует об определяющем значении обогащения рудными элементами благоприятных для накопления участков Азовского месторождения за счет поступления глубинных мантийных флюидов на заключительных этапах кристаллизационной дифференциации сиенитовой магмы.

3. Соотношение суммы редкоземельных элементов к цирконию можно использовать для поиска месторождений, подобных Азовскому, в пределах Южно-Кальчикского массива и других, близких по составу, массивах Украинского щита.

СПИСОК ССЫЛОК

1. Виноградов А.П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия.- 1962.- № 7.- С.560–567.
2. Волкова Т.П., Стрекозов С.Н., Васильченко В.В. Геохимические особенности Азовского месторождения // Геологический журнал.- 2001.- № 4.- С.102-109.
3. Глевасский Е.Б. Реконструкция активной континентальной окраины восточной части Украинского щита в протерозое // Геологическая история территории СССР и тектоника плит. – М.: Наука, 1989. – С.32-42.
4. Костерин А.В. О возможных формах переноса редкоземельных элементов гидротермальными растворами // Геохимия.- 1959.- № 4.- С.310-315.
5. Кривдик С.Г., Загнітко В.М., Стрекозов С.М. Рідкіснометалеві сієніти Українського щита: перспективи

- пошуків багатих руд цирконію та лантаноїдів // *Минералогический журнал.*- 2000.– Т. 22, № 1.- С.62-80.
6. Мельников В.С., Возняк Д.К., Гречановская Е.Е. Азовское цирконий-редкоземельное месторождение: минералогические и генетические особенности // *Минералогический журнал.*- 2000.– №1.- С.42-61.
 7. Павленко А.С., Вайнштейн Э.Е., Туранская Н.В. О некоторых закономерностях поведения редких земель и иттрия в магматических и постмагматических процессах // *Геохимия.*- 1959.– № 4.– С.291-309.
 8. Павлишин В. І., Баклан Ф. Г., Бугаенко В. М. Наукові засади розвитку мінерально-сировинної бази рідкісних металів України // *Минералогический журнал.*- 2000.– Т. 22, № 1.- С. 5-20.
 9. Панов Б. С., Панов Ю. Б. Рудные формации Приазовской редкоземельно-редкометалльной области Украинского щита // *Минералогический журнал.*- 2000.–Т. 22, № 1.- С. 81-86.
 10. Стрекозов С.Н., Васильченко В.В., Гурский Д.С. Пожарицкая Л.К. и др. Геологическое строение и характер оруденения Азовского месторождения // *Мінеральні ресурси України.*– 1998.-№3.- С.6-9.
 11. Словарь минеральных видов / Сост. М. Флейшер. – М.: Мир, 1990.–206 с.
 12. Минералогический словарь / Сост. Г. Штрюбель, З. Циммер.– М.: Недра, 1987.–494 с.
 13. Stenina N.G., Distanova A.N. The nature of granitic melt and its ore potential // *Source, Transp. and Deposit. Metals.*– Rotterdam: Brookfield, 1991.- P. 324.