

МІНЕРАЛОГІЯ, ГЕОХІМІЯ ТА ПЕТРОГРАФІЯ

УДК 552.33 (477)

О. Дубина, канд. геол. наук,
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ
С. Кривдік, д-р геол.-мінералог. наук
Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

ГЕОХІМІЯ ГРОРУДИТІВ СХІДНОГО ПРИАЗОВ'Я

(Рекомендовано членами редакційної колегії д-ром геол. наук, доц. О.В. Митрохином та д-ром геол. наук, доц. С.Є. Шнюковим)

У статті наведено результати геохімічних (ICP MS) досліджень дайкових аналогів лужних гранітів – грорудитів, що широко розповсюджені в Східному Приазов'ї. Показано, що найбільш індикативними для досліджуваних грорудитів є такі елементи, як Zr, Hf, Nb, Ta, REE, Sr і Ba. Виділено два типи грорудитів, за петрохімічними та геохімічними даними, аналогічних пантелеритам і комендитам.

Вступ. Грорудити, як дайкові аналого лужних гранітів, широко розповсюджені в Східному Приазов'ї. Вони відомі ще кінця XIX і початку XX століть і, очевидно, першим їх дослідником, що діагностував ці породи, був Й. Морозевич. Хімічні аналізи цих порід та їхня петрографічна характеристика наводилася в роботах [2; 4; 11; 12]. Проте геохімічні особливості грорудитів (вміст в них елементів-домішок та характер їх розподілу) наводилися на рівні аналітичних можливостей свого часу в дисертаційній роботі В.Д. Бутурлінова [4] та статті С.Г. Кривдіка і В.І. Ткачука [10]. В останній було показано, що грорудити в Східному Приазов'ї мають девонський вік (400 млн років) та виділено, за мінеральним і

хімічним складом, два типи цих порід – високотитаністи меланократові (або егіринові) та низькотитаністи лейкократові (амфіболові). Ці два типи грорудитів залягають як окремі дайки різного простягання (північно-західного і субширотного) і мають суттєві геохімічні відмінності (за вмістом Zr, Nb, Ce, Sr). В цій короткій статті наведено результати нових геохімічних досліджень з визначення елементів-домішок методом ICP MS. Результати цих досліджень підтвердили дискретність за концентрацією некогерентних елементів (Zr, Nb, REE, Sr) та характером їхнього розподілу (в т.ч. спектрах рідкісних земель) двох виділених типів грорудитів.

Метою досліджень є виявлення особливостей еволюції лужних гранітних розплавів, з яких формувалися різні за мінеральним і хімічним складом дайкові грорудити Приазов'я, а також встановлення індикативних геохімічних ознак цих порід.

Особливості розподілу елементів-домішок. В таблиці наведено хімічний склад та вміст елементів-домішок двох окремих проб та середній склад двох виділених типів грорудитів. Найбільш індикативними (симптоматичними) для досліджуваних грорудитів є такі близькі за геохімічними властивостями пари елементів, як Zr і Hf, Nb і Ta, REE і Y, Sr і Ba, частково Th і U.

Zr – Hf. Вміст цих елементів є значно вищим, ніж у всіх типах гранітоїдів Українського щита, включаючи їх лужні з егірином і рибекітом різновиди (пержанські). В цьому відношенні грорудити наближаються до деяких рідкіснометалевих сієнітів Південно-Кальчицького, Яструбецького і Великописківського масивів [8; 9]. Проте, на відміну від цих сієнітів, в яких Zr концентрується практично повністю в цирконі, в досліджуваних грорудитах циркон трапляється в протолюках і шліфах досить рідко. Принаймні, не стільки, щоб пояснити високий вміст Zr в породі. Значна частина Zr, очевидно, входить до складу егірину (зафіксовано до 0,87 % ZrO_2). Припускається, що в грорудитах є, крім циркону, неідентифікований мінерал цирконію. При цьому в меланократовому (титанистому, егіриновому) грорудиті Zr в 1,5 рази більше, ніж в лейкократовому (таблиця). За результатами раніше проаналізованої (РФА) більшої кількості проб не спостерігається перекриття в концентраціях Zr в цих двох типах грорудитів [10]. За даними двох проб, відношення Zr/Hf в меланократових і лейкократових грорудитах практично однакові (38-39), що може свідчити про входження цих двох елементів переважно до якоїсь однієї мінеральної форми.

Nb – Ta, як і Zr і Hf, концентруються більшою мірою в меланократових титанистих грорудитах, при чому в перших Nb більше в три рази порівняно з лейкократовими (240 і 88 ppm відповідно). Мінеральну форму Nb і Ta не виявлено. Можливо, що Nb, разом з Ta, в різних типах грорудитів концентруються в різних мінеральних фазах. Так, для високотитанистих грорудитів проявляється позитивна кореляція Nb з Th та Ce і відсутня – з Ti, тоді як для лейкократових грорудитів спостерігається позитивна кореляція між Nb і Th за відсутності кореляції між Nb і Ti та Nb і Ce.

Схоже на те, що інтервал вмісту Nb в грорудитах (двох типів) приблизно такий же, як і в пержанських гранітах [5; 6], а також в ювітах і маліньках Покрово-Киріївського масиву, які, ймовірно, є спорідненими породами (принаймні, одновікові), тобто можуть належати до одного комплексу. Правда, відношення Nb/Ta в грорудитах становить 15-16, в маліньках – 21, а в ювітах 100 (визначень вмісту Ta в пержанських гранітах нам не відомо).

REE – Y. Геохімія цих елементів є складнішою, ніж розглянутих вище Zr і Nb. Як і для останніх, концентрація легких лантанодів (LREE) в ряду від Ce до Sm в меланократових грорудитах значно (в кілька разів для Ce і La) вища (рис.), ніж в лейкократових. Проте, починаючи з Tb і до Lu вміст цих елементів в меланократовому і лейкократовому грорудитах стає близьким і поступово зближується до однакових в останніх двох – Yb і Lu, як це видно для хондрит-нормованих спектрів (рис.). При цьому в менш збагаченому REE лейкократовому грорудиті негативна Eu-аномалія ($Eu/Eu^* = 0,46$) значно глибша, ніж в збагаченому LREE меланократовому ($Eu/Eu^* = 0,77$). До того ж лінія розподілу лантанодів в грорудиті з глибшою Eu-аномалією майже горизонтальна, тоді як в меланократовому грорудиті вона поступово знижується від La до Lu. Така особливість розподілу REE в грорудитах є незвичною, позаяк в бі-

льшості лужних порід зі зростанням концентрації REE відбувається поглиблення негативної Eu-аномалії. Зауважимо, що, незважаючи на значну різницю в концентрації LREE у виділених типах грорудитів, вміст Y в них майже однаковий – 74 і 70 ppm в мелано- і лейкократовому, відповідно (таблиця). Значною мірою це зрозуміло, якщо взяти до уваги близький вміст HREE (за геохімічними властивостями близьких до Y) в цих двох типах грорудитів. Так, нормовані за хондритом концентрації Y_N в мелано- і лейкократовому грорудитах становить – 35 і 34, а Yb_N – 34 і 30, Lu_N – 33 і 31 одиниць відповідно. За даними РФА [10] на прикладі двох проб з меланократових різновидів простежується тенденція до зростання концентрації як REE, так і Y в напрямку від ендоконтактової (закалочної) до центральної (розкриталізованої) частини дайки грорудитів. У той же час в амфіболових грорудитах досить чітко видно значне зменшення вмісту REE в центральних граніт-порфірових фаціях порівняно з ендоконтактовими.

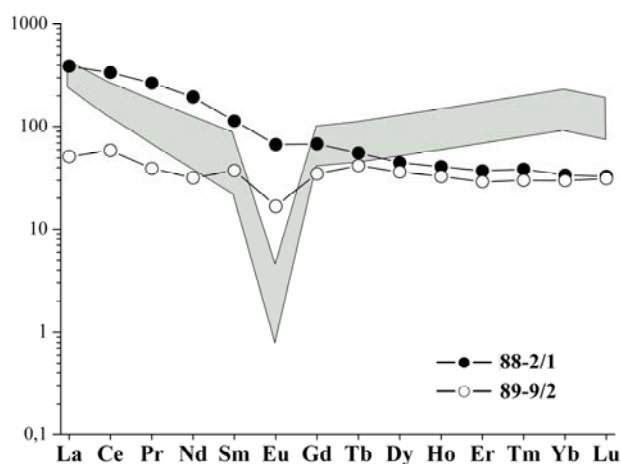


Рис. 1. Хондрит-нормовані спектри REE із грорудитів Східного Приазов'я (номери зразків відповідають номерам у таблиці). Сірим полем показано рівень нормованих значень REE для пержанських гранітів за даними [6].

Спектри REE в досліджуваних грорудитах є досить оригінальними порівняно з іншими лужними породами в межах УЩ. Вони мають деяку подібність із спектрами кварцових сієнітів та ендоконтактових сієнітів Яструбецького та Великописківського масивів. Дещо подібні вони і до спектрів REE в пержанських гранітах, але останні мають значно глибші негативні Eu-аномалії і значно вищу концентрацію Yb і Lu за близького вмісту Ce і La (у меланократовому грорудиті) [5].

Як і для Nb і Ta, власних мінералів REE в грорудитах не виявлено. Можна лише відмітити, що в цих породах дуже низький вміст фосфору (табл. 1), тобто малоймовірна наявність апатиту як головного мінерала-концентратора REE.

Sr – Ba є важливими елементами-індикаторами кристалізаційного фракціонування в магматичних системах з кристалічними фазами польових шпатів. Грорудити і лужні граніти, в т.ч. пержанські, як залишкові диференціати відзначаються незначним вмістом цих елементів. Правда, не зовсім зрозуміло, чому в лейкократових грорудитах (в яких більше лужних польових шпатів) значно менше Sr (8 ppm) і Ba (24 ppm), ніж в меланократових (25 і 60 ppm, відповідно). Зрештою, вміст Sr в грорудитах досить низький, але, судячи з відомих публікацій [5], трохи більше, ніж в пержанських гранітах (3 ppm) або яструбецьких чи азовських рудних сієнітах (4-9 і 14 ppm, відповідно, за неопублікованими авторськими даними).

Таблиця 1

Хімічний склад (ваг. %) та вміст елементів-домішок (ppm)
в грорудитах Східного Приазов'я та лужних кислих порід подібного складу інших регіонів

№ з/п	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO ₂	71,40	73,20	75,80	74,40	69,31	67,10	73,29	74,52	68,04
TiO ₂	1,04	1,12	0,35	0,34	0,30	1,10	0,21	0,17	0,82
Al ₂ O ₃	9,2	8,08	10,6	10,35	9,76	12,00	9,70	11,71	5,72
Fe ₂ O ₃	5,86	6,38	1,7	2,37	2,44	5,6	2,40	1,40	13,19
FeO	2,02	1,38	2,66	2,61	4,60	0,80	3,04	1,37	1,02
MnO	0,23	0,23	0,06	0,10	0,28	0,28	0,13	0,10	0,07
MgO	0,26	0,27	0,04	0,14	0,17	0,70	0,04	0,01	0,11
CaO	0,45	0,51	0,20	0,26	0,48	0,50	0,31	0,30	0,56
Na ₂ O	4,32	4,08	3,84	4,21	6,41	7,00	5,84	4,90	7,56
K ₂ O	4,48	4,17	4,32	4,57	4,67	3,80	4,34	4,68	0,84
P ₂ O ₅	0,08	0,06	0,05	0,05	—	0,17	—	—	0,12
S	—	0,02	0,02	0,02	—	—	—	—	—
CO ₂	0,10	0,13	0,17	0,16	—	—	—	—	—
H ₂ O ⁺	0,15	0,20	—	0,22	—	—	—	—	0,20
В.п.п.	—	0,41	0,43	0,33	—	—	—	—	0,89
Сума	99,83	100,06	100,4	99,93	98,42	99,05	99,30	99,16	99,86
Fe/(Fe+Mg)	0,94	0,94	0,98	0,95	0,96	0,97	0,98	0,99	0,99
Na+K/Al	1,30	1,39	1,04	1,15	1,60	1,30	1,47	1,12	2,33
Na ₂ O+K ₂ O	8,80	8,25	8,16	8,78	6,89	7,50	6,15	5,20	8,12
V	11,0	168	<8	113	163	—	157	99	—
Mo	0,8	—	1,5	—	—	—	—	—	—
Cu	12,1	—	21,6	—	—	—	—	—	—
Pb	19,5	13	8,2	10,4	21	—	31—	—	—
Zn	41,0	302	61,0	206	434	—	290	—	—
Ni	6,8	20	8,1	16	—	33	—	—	500
Be	4,0	4,14	3,0	3,13	9	—	9,1	9,4	—
W	1,2	—	0,9	—	—	—	—	—	—
Cr	—	21,5	—	7	—	32	—	—	—
Co	1,5	28,3	0,4	21,1	—	—	4,2	—	—
Cs	0,3	—	0,2	—	—	—	—	—	—
Ga	39,3	49	31,7	36,2	—	—	—	—	—
Sn	12,0	—	8,0	—	—	—	—	—	—
As	0,7	—	0,6	—	—	—	—	—	—
Hg	0,3	—	1,1	—	—	—	—	—	—
Rb	199,3	169	178,3	155	166	115	147	—	—
Sr	24,5	24,6	7,8	13,7	2,4	58	2	2,4	—
Ba	60,0	54	24,0	44	50	748	21	30	—
Zr	1446,0	1449	946,9	920	1875	696	1300	800	—
Hf	38,1	—	24,5	—	—	—	19,5	—	—
Nb	240,3	437	88,0	118	347	—	85	100	—
Ta	15,0	—	5,7	—	17,7	—	7,4	—	—
Th	31,0	16,9	17,5	10,6	—	—	—	—	—
U	4,6	—	4,9	—	—	—	—	—	—
Y	74,4	—	70,4	—	—	—	—	—	—
La	143,2	169,6	19,0	88,9	319	129	106	148	—
Ce	322,5	262,4	56,8	145,9	—	—	154	—	—
Pr	36,4	—	5,4	—	—	—	—	—	—
Nd	138,4	—	22,6	—	—	—	—	—	—
Sm	26,3	—	8,7	—	—	—	—	—	—
Eu	5,9	—	1,5	—	—	—	—	—	—
Gd	21,1	—	10,7	—	—	—	—	—	—
Tb	3,3	—	2,4	—	—	—	—	—	—
Dy	17,1	—	13,9	—	—	—	—	—	—
Ho	3,5	—	2,8	—	—	—	—	—	—
Er	9,3	—	7,3	—	—	—	—	—	—
Tm	1,4	—	1,1	—	—	—	—	—	—
Yb	8,4	—	7,4	—	—	—	—	—	—
Lu	1,3	—	1,2	—	—	—	—	—	—
ΣREE	737,9	—	160,6	—	—	—	—	—	3800*
Eu/Eu*	0,77	—	0,46	—	—	—	—	—	—

* — сума разом з Y.

1 — дрібнозернистий до зливного різновид високотитаністого піроксенового грорудиту з вкрапленнями польового шпату, скелетного кварцу і піроксену, р. Грузький Єланчик, верхня за течією дайка потужністю близько 8 м; 2 — середній склад високотитаністий грорудитів з п'яти аналізів; 3 — низькотитаністий амфіболовий граніт-порфір, б. Талова, дайка потужністю близько 15 м, центральна частина дайки; 4 — середній склад низькотитаністий амфіболових грорудитів з восьми аналізів; 5 — середній склад з десяти аналізів пантелериту о-ва Пантелерія [12]; 6 — пантелерит, о-в Гран-Канарія, Канарські о-ви [10]; 7 — середній склад з 13 аналізів комендитів о-ва Майор (Нова Зеландія) [7]; 8 — середній склад комендитів західних штатів США [7]; 9 — рокаліт, о-в Рокал [13].

Інші елементи-домішки не є настільки індикативними щодо процесу формування цих порід. Відзначимо перевагу Th над U, що властиво більшості лужних порід. При цьому Th більше в меланократовому різновиді, ніж в лейкократовому, за майже однакового невисокого

вмісту U. В грорудитах, як пантелеритах і комендитах інших провінцій, спостерігається близький вміст Rb з деякою перевагою в меланократових різновидах.

Коротко зупинимося на геохімії титану, вміст якого в меланократових грорудитах (як для порід гранітного

складу) досить високий (0,90-1,43 % TiO_2). В цьому відношенні меланократові грорудити мають деяку подібність з рокалітами та ельпідитовими пегматитами лужно-гранітного складу в Хан-Богдинському масиві (Монголія) в яких вміст TiO_2 становить 0,82 і 1,90 % відповідно [3].

Як акцентувалося в попередній публікації, ці меланократові грорудити (вони називались також високотитанистими) аналогічні за хімічним і мінеральним складом пантелеритам. Незважаючи на високий вміст титану, власне титанових мінералів в цих породах не було виявлено. Зафіксовано лише високотитанистий мінерал (6,3 % TiO_2), який умовно названо енігматитом. Схоже на те, що в грорудитах немає або дуже мало ільменіту і сфену (в протолочках спостерігалися поодинокі зерна ільменітоподібного мінералу і рутилу). Натомість було виявлено мінерал, який попередньо діагностувався як гематит (серія твердих розчинів ільменіт – гематит) з високим вмістом титану (7 % TiO_2).

Обговорення результатів та висновки. Отже, сучасними методами досліджень показано геохімічну контрастність грорудитів Східного Приазов'я, яка раніше виявлялася лише за результатами хімічного аналізу порід та РФА (з визначенням обмеженої кількості елементів-домішок).

Проте і ці нові результати геохімічних досліджень не дали відповідь на питання: які з виділених двох типів грорудитів є більш ранніми або більш диференційованими. Різноманітні дайки цих порід в досліджуваних нами відслоненнях не перетинаються, що не дає можливості визначити їхній відносний вік. Проте є підстави вважати, що вони є одноковими утвореннями. Як відомо, в природі існують такого ж контрастного складу вулканіти – пантелерити і комендити. Згідно з П. Боуденом [1], склад пантелеритів та комендитів і досліджуваних нами грорудитів відповідає евтектоїдному. В.І. Коваленком [7] висловлювалися дещо інші погляди, а саме: відмінний склад комендитів і пантелеритів зумовлений виверженням їх з різних частин магматичної камери, заповненої диференційованим розплавом лужногранітного складу.

Можна також припускати, що меланократові і лейкократові грорудити утворилися з єдиного розплаву, який зазнав кристалізаційного фракціонування з кумуляцією (зануренням) кристалів егірину, амфіболу (можливо, фаяліту, рихтериту, енігматиту, які наявні в пантелеритах) та спливанням лужних польових шпатів і кварцу. В процесі такого розділення розплаву утворювалися ділянки пантелеритового і комендитового складу. Можливо, мала місце ліквідація розплаву з формуванням евтектоїдних комендитів і пантелеритів, що узгоджується з уявленнями П. Боудена. Цікаво, що при цьому не відбувалося розділення Y і HREE, як це видно з отриманих результатів і хондрит-нормованих спектрів REE.

Очевидно, високий вміст титану в меланократових грорудитах свідчить про генетичний зв'язок цих порід з базальтовим магматизмом. Для цього району характерні

високотитанисті сублужні базальти, а для Покрово-Київського масиву – високотитанисті піроксеніти і габро.

Перспективи подальших досліджень. Розглянуті грорудити потребують спеціальних прецизійних мінералогічних досліджень для виявлення і діагностики мінералів рідкісних металів (Zr, Nb, REE, Y). Якщо в Східному Приазов'ї будуть виявлені хоча і невеликі масиви лужних гранітів, подібних за складом до розглянутих грорудитів, то з ними можуть бути пов'язані рудопрояви або й родовища рідкісних металів, подібних до таких в Суцано-Пержанській зоні, типу Катугіно на Алданському щиті або Стрейндж-Лейк в Канаді. Такі масиви лужних гранітів зазнають значно інтенсивнішої диференціації, ніж малопотужні дайкові тіла, які зазнали швидкої кристалізації. Слід зауважити, що окремі відслонення добре розкриті центральних частин дайок лейкократових грорудитів (наприклад б. Талова) часом майже зовсім непомітні і візуально не відрізняються від оточуючих звичайних гранітоїдів, тобто невеликі масиви лужних гранітів можна пропустити під час польових робіт. Хоча Приазов'я і є досить добре вивченим районом, все ж таки тут не виключаються знахідки невеликих масивів девонських лужних гранітів. Прикладом можуть бути трубки і дайки кімберлітів та ортитова жила Анадольського родовища, альбітиту з рідкісноземельною мінералізацією, які виявлені останніми роками в цьому районі.

Список використаних джерел

1. Боуден П. Пересыщенные кремнеземом щелочные породы: граниты, пантелериты и комендиты / Боуден П. // Щелочные породы. – М.: Мир. 1976. – с. 128-144.
2. Бутурлинов Н.В. Магматизм грабенообразных прогибов юга Восточно-Европейской платформы в фанерозое: автореф. дис. д-ра геол.-минерал. наук: спец. 04.00.08 "петрография, вулканология" / Бутурлинов Н.В. – Киев. 1979. – 52 с.
3. Владыкин Н.В. Минералого-геохимические особенности редкометалльных гранитоидов Монголии / Владыкин Н.В. – Новосибирск: Наука. 1983. – 200 с.
4. Елисеев Н.А. Протерозойский интрузивный комплекс Восточного Приазовья / Елисеев Н.А., Кушев В.Г., Виноградов Д.П. – М. – Л.: Наука, 1965. – 204 с.
5. Есипчук К.Е. Петролого-геохимические основы формационного анализа гранитоидов докембрия / Есипчук К.Е. – Киев: Наукова думка, 1988. – 263 с.
6. Гранитоиды Украинского щита. Петрохимия, геохимия, рудоносность / [Есипчук К. Е., Орс В. И., Щербаков И. Б. и др.]; отв. ред. Щербаков Н.П. – Киев: Наукова думка, 1993. – 232 с.
7. Коваленко В.И. Петрология и геохимия редкометалльных гранитоидов / Коваленко В.И. – Новосибирск: Наука, 1997. – 208 с.
8. Кривдик С.Г. Редкометалльные сиениты Украинского щита / Кривдик С.Г. // Геохимия. – 2002. – №7. – С. 707-717.
9. Кривдик С.Г. Петрология щелочных пород Украинского щита / Кривдик С.Г., Ткачук В.И. – Киев: Наук. думка. – 1990. – 408 с.
10. Кривдик С.Г. Грорудиты Східного Приазов'я / Кривдик С.Г., Ткачук В.І. // Мінерал. журн. – 1996. – т.18, №3. – С. 67-83.
11. Лучицкий В.И. Петрография Украины / Лучицкий В.И., Лебедев П.И. – Ленинград: Изд. АН СССР, 1934. – 324 с.
12. Шаталов Н.Н. Дайки Приазовья / Шаталов Н.Н. – Киев: Наук. думка, 1986. – 192 с. 13. Sabine P.A. The geology of Rockall. North Atlantic / Sabine P.A. // Bull. Geol. Surv. Gr. Brit. – 1960. – № 16. – P. 156-178.

Надійшла до редколегії 19.02.13

А. Дубина, канд. геол. наук

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ

С. Кривдик, д-р геол.-минералог. наук, проф.

Інститут геохімії, мінералогії і рудообформування ім. Н.П. Семененка НАН України, Київ

ГЕОХИМИЯ ГРОРУДИТОВ ВОСТОЧНОГО ПРИАЗОВЬЯ

В статье приведены результаты геохимических (ICP MS) исследований дайковых аналогов щелочных гранитов – грорудитов, широко распространенных в Восточном Приазовье. Показано, что наиболее индикативными для исследуемых грорудитов есть такие пары элементов, как Zr, Hf, Nb, Ta, REE, Sr и Ba. Выделено два типа грорудитов, за петрохимическими и геохимическими данными, аналогичных пантелеритам и комендитам.

O. Dubyna, Cand. Sci. (Geol.)

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

S. Kryvdik, Dr. Sci. (Geol.-Min.), Prof.

N.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv

GEOCHEMISTRY OF GRORUDITES FROM THE EAST AZOV AREA

In the paper are presented the results of geochemical (ICP MS) investigation of the dyke analogues of alkali granites – grorudites that are widespread in the East Azov area. It is shown the most typical for considered grorudites are indicative such trace elements as Zr, Hf, Nb, Ta, REE, Sr and Ba. Two types grorudites are distinguished. By petrochemical and geochemical data these rocks are analogous to pantellerites and comendites.