

УДК 553.493.6(477.7)

**ЗАКОНОМІРНОСТІ ЗМІНИ КОНЦЕНТРАЦІЇ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ  
ЕЛЕМЕНТІВ У ХРОМПІРОПАХ СХІДНОГО ПРИАЗОВ'Я  
(УКРАЇНА)**

**О. Мигович, Б. Панов, Ю. Панов, Н. Козар, С. Стрекозов**

*Донецький національний технічний університет  
83000 м. Донецьк, вул. Артема, 58  
E-mail: geolog@dgtu.donetsk.ua*

Наведено результати визначення вмісту рідкісноземельних елементів у хромпіропах із кімберлітів Східного Приазов'я. Одержані результати зіставлені з даними стосовно хромистих піропів із кімберлітових трубок Мир і Удачная (Якутія).

*Ключові слова:* кімберліт, трубка, хромпіропи, рідкісноземельні елементи, Східне Приазов'я.

Рідкісноземельні елементи (РЗЕ) у хромпіропі є чутливим індикатором середовища мінералоутворення, тому їхні дослідження сприяють вирішенню загальних генетичних проблем кімберлітів та їхньої алмазоносності.

Систематично вивчати склад рідкісних земель у мінералах почали у 20-х роках ХХ ст. В. Гольдшмідт і Л. Томассен. І хоча ці дослідження були якісними, а не кількісними, вони засвідчили, що мінерали суттєво відрізняються за складом РЗЕ. Рідкісні землі – це 15 лантаноїдів (TR) та ітрій (Y). Ітрій зачисляють до лантаноїдів тому, що 70 % від суми TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub> становить саме він; крім того, ітрій за іонним радіусом дуже близький до Dy і Ho, з огляду на що поділ цієї групи елементів у хімії значно складний. Усе це свідчить, що під час мінералогічних і геохімічних досліджень ітрій доцільно розглядати разом із лантаноїдами і розуміти як рідкісні землі (TR) групу лантаноїдів з ітрієм [4]. Є різні методи класифікації лантаноїдів, зокрема, класифікація Д. Мінесва, який виділив три геохімічні підгрупи РЗЕ: лантанову (La–Nd, легкі РЗЕ), ітрієву (Sm–Ho, середні РЗЕ) і скандієву (Er–Lu, важкі РЗЕ).

Протягом багатьох років і дотепер інтерес до проблем геохімії РЗЕ у гранатах не слабшає, особливо стосовно їхнього різновиду з алмазоносних порід – хромпіропу.

Хромпіроп – один із важливих мінералів-супутників алмазу. Кристалічна структура гранату здатна акумулювати значну кількість елементів-домішок, у тім числі РЗЕ, розподіл яких залежить від умов утворення мінералу [1]. Відомо, що гранати наявні більш ніж у 30 мінеральних парагенезисах, а це свідчить про велике різноманіття фізико-хімічних параметрів їхнього утворення у природі. Тому необхідно шукати нові й достовірніші критерії оцінки продуктивних і непродуктивних кімберлітів та лампроїтів.

Перші дані з геохімії РЗЕ у гранатах отримали внаслідок вивчення поодиноких взірців еклогітів з Японії та Нової Зеландії. Було зроблено висновок про переважне

накопичення в гранатах важких елементів: у важких РЗЕ розміри радіусів їхніх тривалентних іонів менші, ніж у легких РЗЕ, крім того, у них ліпша сумісність із кристалічною структурою гранату, який має високу щільність упакування і знижену еластичність [1].

Під час магматичних процесів РЗЕ та ітрій накопичуються в кислих і особливо лужних породах, а також у гранітних пегматитах, карбонатитах. Більшість зерен хромпіропу з кімберлітів порівняно з гранатами інших ультраосновних порід (а також середнім хондритом) збагачена рідкісноземельними елементами. Для визначення РЗЕ використовують різні аналітичні методи, які відрізняються межами виявлення, похибками і набором обумовлених елементів. Ми використали протонний мікроаналізатор NIAF, який має мінімальні межі виявлення елементів з імовірністю 99 %, а точність аналізів еквівалентна аналітичній. Аналізи виконано під керівництвом В.Л. Гріффіна і Б.С. Панова в лабораторіях Головного національного центру геохімічної еволюції і металогенії континентів (GEMOC) при університеті Макуорі та Об'єднаного науково-інженерного центру (CSIRO), м. Сідней, Австралія (аналітик Тін Тін Він). Для порівняння вмісту РЗЕ у хромпіропах із кімберлітових тіл Приазов'я використано дані Ф.П. Леснова [1, 2] з якутських хромпіропів із кімберлітових трубок Мир і Удачная (див. таблицю).

Концентрації рідкісноземельних елементів у хромпіропах Приазов'я та Якутії, г/т

Елемент	Трубка Південна, n = 41	Трубка Новоласпинська, n = 39	Трубка Мир, n = 3 [1]	Трубка Удачная, n = 19 [1]	Хондрит, n = 20 [3]
La	0,25	0,36	0,802	0,794	0,30
Ce	0,54	0,49	2,47	3,55	0,84
Nd	2,01	3,06	1,71	2,68	0,58
Sm	1,63	1,69	0,43	0,67	0,21
Eu	0,68	0,71	0,276	0,17	0,074
Gd	2,56	2,62	–	–	0,32
Dy	2,64	3,15	0,224	0,267	0,31
Y	14,30	15,32	–	–	1,80
Ho	0,57	0,63	–	–	0,073
Er	1,54	1,80	0,351	0,213	0,21
Yb	1,56	1,80	0,26	0,32	0,17
Lu	5,55	6,20	–	–	–
La/Yb	0,16	0,20	3,07	2,48	1,764

Примітка: n – кількість проб.

Як видно з таблиці, вміст лантану в піропах Приазов'я в середньому становить 0,25–0,36 г/т, що збігається з його вмістом у хондриті, а порівняно з якутськими піропами кількість La в 2,5 рази менша.

Церій у гранатах Приазов'я наявний у кількості 0,49–0,54 г/т, що вдвічі менше, ніж у хондриті, та у п'ять–шість разів менше, ніж у трубках Мир і Удачная.

Середній вміст неодиму – 2,01–3,06 г/т (від 0,63 до 22,69 г/т); ці дані аналогічні до даних Якутії, однак відрізняються від даних у хондритах у три–шість разів.

Загалом сума легких РЗЕ становить 2,03–3,09 г/т, що у два–три рази менше, ніж у піропах трубок Мир і Удачная.

Самарій визначено у кількості 0,58–2,95 г/т (у середньому 1,63–1,69 г/т), а це у п'ять–шість разів більше від вмісту його у хондриті та якутських трубках.

Європій наявний у кількості 0,68–0,71 г/т (від 0,54 до 0,71 г/т), що в десять разів більше, ніж у хондриті, однак порівняно з даними по двох трубках Якутії (0,276 і 0,170 г/т) вміст цього елемента не перевищує норми.

Вміст гадолінію (2,56–2,62 г/т) значно перевищує хондритовий рівень (0,32 г/т).

Вміст диспрозію (2,64–3,15 г/т) перевищує вміст у хромпіропі якутських алмазоносних кімберлітових трубок і хондриту в десять разів.

Середній вміст ітрію у хромпіропі з кімберлітових трубок Приазов'я такий, г/т: Південна – 14,3 (від 2,3 до 26,4); Новоласпінська – 15,32 (від 1,97 до 33,11); Надія – 18,8 (від 2 до 60), що значно відрізняється від вмісту цього елемента в хондриті (1,8 г/т). У хромпіропі Східного Приазов'я визначено високий вміст Zr (від 66,5 до 85,4 г/т) та Y (понад 10 г/т). Співвідношення Zr/Y (у середньому 4,64) аналогічні для більшості алмазоносних кімберлітів світу.

Вміст галію у хромпіропі (близько 6 г/т) близький до його вмісту в піропах трубки Удачная – понад 5 г/т.

Гольмій у вивчених зразках хромпіропу наявний у кількості 0,57–0,63 г/т, що в десять разів більше, ніж за хондритовим рівнем.

Вміст ербію (1,54–1,8 г/т) у чотири–п'ять разів більший, ніж у якутських трубках та хондриті.

Концентрації ітербію (1,56–1,8 г/т), як і ербію, у чотири–п'ять разів перевищують його вміст у хромпіропі трубок Мир і Удачная [2].

Лютецій наявний у кількості 5,55–6,62 г/т.

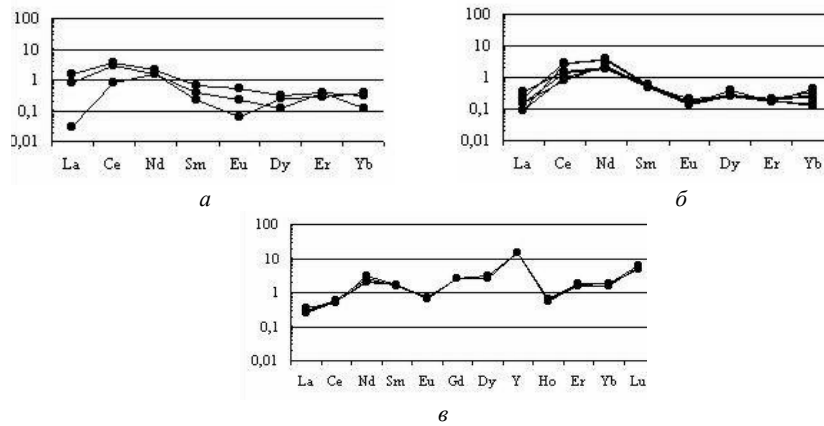
Піропи приазовських кімберлітів мають високі й досить сталі вмісти важких (від 4 до 20 г/т) і середніх РЗЕ (від 3 до 15 г/т) за зниженого вмісту легких РЗЕ (від 0,3 до 5 г/т), що є несприятливим фактором для корінної алмазоносності, оскільки в більшості алмазоносних трубок світу наявна зворотна залежність.

Гріффін і Раян (1995) виявили, що в хромпіропі алмазоносного парагенезису співвідношення Nb/Y повинне перевищувати 0,6 (збагачення легкими РЗЕ), а Sc/Y – бути меншим від 30 (збагачення важкими РЗЕ). У кімберлітових тілах Східного Приазов'я подібні значення заданих співвідношень рідкісні. Значення співвідношення Zr/Y (7,5) набагато більше, ніж це виявлено в кімберлітових тілах з промисловим рівнем алмазоносності.

Особливий інтерес становлять гранати з аномальними за формою спектрами розподілу РЗЕ. Зокрема, в деяких піропах із глибинних ксенолітів у кімберлітах окремих алмазних родовищ (Прем'єр (ПАР), Удачная, Мир, Айхал (Якутія), Робертс Віктор (Гана) та ін.) виявлено аномальний тип спектрів розподілу РЗЕ, які назвали синусоїдними. Їхньою характерною відмінністю є те, що мінерал має високі концентрації легких РЗЕ за деякого збіднення важкими елементами. Ми побудували спектри розподілу рідкісних земель для приазовських і якутських хромпіропів (див. рисунок).

Виявилося, що для хромпіропу з приазовських кімберлітів характерний синусоїдний (аномальний) спектр розподілу легких і важких РЗЕ, дуже подібний до спектрів розподілу, властивих гранатам із перидотитових ксенолітів алмазоносних кімберлітових трубок Мир та Удачная.

Стосовно природи синусоїдних спектрів у гранатах дотепер тривають дискусії.



Розподіл рідкісноземельних елементів у хромпіропах:  
 а – трубки Мир; б – трубки Удачная; в – Призов'я.

Одні дослідники вважають, що зональність у розподілі РЗЕ та інших домішок у низькокальцієвих гранатах, які асоціюють з алмазами, може бути пов'язана з ростом зерен (ріст тривав у змінених умовах кристалізації). Ядра зерен гранату формувалися в нерівноважних умовах, а на момент утворення крайових зон зерен умови стали рівноважними, причому ріст зональних гранатів і алмазів відбувався незадовго до їхнього входження у кімберліт. За таким механізмом можна пояснити причину зміни синусоїдних спектрів на нормальні в разі віддалення від центральних до периферійних зон зерен гранату [1]. Така складна історія росту кристалів є причиною того, що в однакових за петрографічним складом породах одного родовища конфігурації спектрів розподілу РЗЕ в гранатах дуже різноманітні. Зазначимо, що синусоїдну форму спектрів розподілу РЗЕ в гранатах, як і збагачення їх хромом та кнорингітовим компонентом, дослідники розглядають сьогодні як розшукові ознаки під час вивчення потенційно алмазоносних провінцій [1].

Очевидно, що хромпіропи Призов'я відрізняються від піропів трубок Мир і Удачная за розподілом рідкісноземельних елементів. Проте хімічний склад піропів може змінюватися в достатньо широких межах, тому немає підстав трактувати досліджуваний регіон як безперспективний на виявлення корінної алмазоносності. Навпаки, роботи з виявлення нових кімберлітових тіл та їхнього вивчення ми вважаємо вкрай важливими і необхідними.

1. Семенов Е.И., Баринский Р.Л. Особенности состава редких земель в минералах // Докл. АН СССР. Геохимия. М., 1958. С. 314–333.
2. Леснов Ф.П. Закономерности распределения редкоземельных элементов в гранатах // Зап. Всерос. минерал. об-ва. 2002. № 1. С. 79–98.
3. Панов Ю.Б., Панов Б.С., Гриффин В.Л., Мигович О.П. Первые данные о составе и распределении редких земель в хромпиропах из кимберлитов Украинского щита // Докл. НАН Украины. 2002. № 8. С.100–103.

4. Панов Б.С., Панов Ю.Б., Гриффин В.Л., Зарицкий П.В. Пироп в кимберлитах Восточного Приазовья // Вісн. Харків. ун-ту. 2001. № 521. Т. 10. С. 64–71.

**LAWS OF CHANGE OF RARE-EARTH ELEMENTS CONCENTRATION  
IN Cr-PYROPE OF THE EAST-PRIAZOVIAN REGION (UKRAINE)**

**O. Mygovych, B. Panov, Yu. Panov, N. Kozar, S. Strekozov**

*National Technical University of Donetsk  
Artema St. 58, UA – 83000 Donetsk, Ukraine  
E-mail: geolog@dgtu.donetsk.ua*

The results of determination of rare-earth elements content in Cr-pyropes of kimberlite pipes (East-Priazovian region) are given. These results are compared to the similar data on Cr-pyropes from diamond-bearing kimberlite pipes Mir and Udachnaya (Yakutian).

*Key words:* kimberlite, pipe, Cr-pyrope, rare-earth elements, Eastern Priazovian region.

Стаття надійшла до редколегії 20.04.2004  
Прийнята до друку 12.05.2004