

УДК 553.493(477.63)

МІНЕРАЛЬНІ АСОЦІАЦІЇ “ОРТИТОВОЇ ДАЙКИ” ТА УМОВИ УТВОРЕННЯ АНАДОЛЬСЬКОГО РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНОГО РУДОПРОЯВУ ПРИАЗОВ’Я

В. Мельников¹, **О. Гречановська¹**, **О. Юшин¹**,
О. Вишневський¹, **С. Стрекозов²**

¹*Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М. П. Семененка НАН України,
просп. акад. Палладіна, 34, 03680 Київ, Україна*

E-mail: e.grechanovskaya@gmail.com

²*Приазовська КГП КП Південукргеологія, м. Волноваха Донецької обл.*

Досліджено мінеральний та хімічний склад аланітової руди та продуктів зміни аланіту й бритоліту – основних концентраторів РЗЕ (Се-група) Анадольського рудопрояву. Виділено два морфолого-генетичні типи аланіту: ранній (аланіт-1) і пізній (аланіт-2). З’ясовано, що в аланіт-2 кількість РЗЕ різко зменшена. Аланіт-2 із зон вилуговання асоціює з церіанітом. Важливою особливістю складу аланітової руди є підвищений вміст мангану (до 2,5 %) та відсутність радіоактивного торію. Уперше досліджено кристалічний бритоліт ($a = 0,9635$ нм; $c = 0,7052$ нм).

Під час гідротермально-метасоматичних процесів продуктом зміни аланіту і бритоліту є бастнезит. За приповерхневих умов структура аланіту нестійка. Відбувається часткове або повне її руйнування й утворення нових фаз. У разі звітрявання продуктом зміни аланіту є церіаніт. Виділено два морфологічні різновиди церіаніту: церіаніт-1 з порівняно високим ступенем кристалічності та нанокристалічний церіаніт-2, ступінь кристалічності якого не перевищує 39–40 %. Церіаніт-1 трапляється в асоціації з аланітом. Заслуговує на увагу аланіт-2, вміст церіаніту в якому досягає 60–70 %.

Підвищений вміст мангану в руді свідчить про глибинне походження рудоносних флюїдів з фтором, що пов’язані з глибинним лужним магматизмом.

Ключові слова: аланітова руда, бритоліт, бастнезит, флюорит, церіаніт, зона вилуговання, рудоутворювальний флюїд, глибинний лужний магматизм, Приазов’я.

Анадольський рудопрояв рідкісноземельної мінералізації розташований у полі розвитку анадольських гранітів на контакті їх з гранітогнейсами і мігматитами, що також належать до анадольського комплексу (2 081 млн років). На північ від ділянки рудопрояву (3–4 км) розташований Октябрський лужний масив (1 750 млн років).

У північно-західному напрямі рудовмісні породи перетинає субвертикальна зона тектонітів (мілоніти, катаклазити), потужність якої коливається від 30 до 60 м. Поряд і вздовж зони мілонітів простягається смуга рідкісноземельної мінералізації, у межах якої виявлено масивне дайкоподібне тіло суттєво аланітового складу (“ортитова дайка”) [1, 2, 4, 6, 8, 9]. Ширина зони РЗЕ мінералізації – приблизно 10–12 м, потужність аланітового рудного тіла коливається в межах 0,5–1,5 м за довжини близько 570 м. Падіння “дайки”

похиле – 30–45° на південний схід, її простежено свердловинами за падінням до глибини 340 м. На глибині головне рудне тіло розпадається на декілька субпаралельних жил.

За складом руди Анадольський рудопрояр виділено як новий тип рідкісноземельного зруденіння [1, 2, 4–6, 9]; вважають, що це унікальний промисловий об'єкт: майже моно-мінеральну аланітову породу “ортитової дайки” можна безпосередньо використовувати в металургії спеціальних сталей.

Анадольський рудопрояр має загалом ортит-флюорит-халцедоновий склад [2]. Проте метасоматичні утворення всієї зони рідкісноземельної мінералізації та “ортитової дайки” суттєво відрізняються. Проведені дослідження присвячені вивченню мінерального складу саме “ортитової дайки”. З огляду на недостатню вивченість мінерального складу “ортитової дайки” Анадольського рудопрояру та продуктів зміни аланіту та бритоліту – основних концентраторів рідкісних земель (церію, лантану, неодиму), необхідно було визначити основні парагенетичні асоціації мінералів, що формують рудопрояр, дослідити їхній хімічний склад та умови їхнього утворення.

Досліджували взірці та мономінеральні фракції аланітової руди, аланітового концентрату та зон вилуговування.

Основними методами дослідження були оптична мікроскопія та рентгенівський аналіз, допоміжними – електронна мікроскопія, хімічний аналіз та електронно-зондовий мікроаналіз.

Рентгенодифракційний аналіз мінерального складу аланітової руди та зони вилуговування виконано на дифрактометрі ДРОН-2 з використанням мідного випромінювання ($\text{CuK}_\alpha = 0,15418 \text{ нм}$). Оглядові рентгенограми для якісного фазового аналізу ($2\theta = 10\text{--}63^\circ$) отримано зі швидкістю сканування 1 град./хв. Реєстрацію окремих рефлексів проведено зі швидкістю сканування 0,5 град./хв. Результати діагностики порівнювали з еталонними взірцями банку даних PCPDFWIN (PDF-2) американської картотеки 2003 р. Реєстрацію дебаєграм (порошкограм) виконували на рентгенівському апараті YPC-60 у камері РКД-57,3 мм. Для обчислення параметрів елементарної комірки сканування проводили зі швидкістю 0,5–0,25 град./хв. Як еталон використовували кремній ($a = 0,357 \text{ нм}$) чи германій ($a = 0,357 \text{ нм}$). Рентгенівську впорядкованість мікрокліну визначали за формулою $2t_1 = 7,2579 - 0,7199 \Delta 2\theta$ (204–060) [10].

Хімічний склад аланітової руди досліджували з використанням сканувального електронного мікроскопа JSM-6700F, що має енергодисперсійну систему для мікроаналізу JED-2300 (JEOL, Japan), хімічного аналізу та електронно-зондового мікроаналізу (мікроаналізатор JXA-8200).

Речовинний склад “ортитової дайки” Анадольського рудопрояру. Середньо- до крупнозернистих породи “ортитової дайки” складені переважно масивним агрегатом ортиту майже чорного кольору з плямами й зонами розвитку рожевого мікрокліну, зелено-сірого амфіболу і кварцу. За нашими спостереженнями, прояви мінералізації мікрокліну та/або амфіболу, кварцу, сульфідів тяжіють до тектонічних зон, якими в деяких випадках окремі блоки “дайки” помітно зміщені.

Серед різновидів первинних і змінених порід за мінеральним складом виділені суто аланітові породи та мікроклін-амфібол-аланітові, амфібол-апатит-аланітові й аланіт-кварц-флюоритові метасоматичні новоутворення. У зоні власне аланітової (ортитової) мінералізації наявні також метасоматити, що представлені зміненими кварц-мікрокліновими, флюорит-апатит-ортитовими та амфібол-апатит-ортитовими агрегата-

ми [1, 2, 4, 6]. Аланітові тіла супроводжуються зонами вилуговування, чим зумовлене поширення великої кількості каверн і пор різного розміру, які заповнені зеленкуватим “глинистим” мінералом – нонтронітом. Часто фіксують локальні ділянки “окварцьованої” породи.

Хімічний аналіз породи виявив високий вміст РЗЕ за низького вмісту Р, Ті та Mg: 34,94 SiO₂; 0,15 TiO₂; 10,54 Al₂O₃; 5,02 Fe₂O₃; 7,00 FeO, 1,98 MnO; 1,06 MgO; 14,61 CaO; 0,05 Na₂O; 0,10 K₂O; 0,04 P₂O₅; 0,02 S; 0,05 H₂O; 2,68 в. п. п.; 19,32 REE₂O₃; 4,32 F. Спектральний аналіз породи відобразив низький вміст, г/т: Zr (30), Nb (1), Ba (30–60), підвищений вміст Pb (2 000), Y (100) за дуже високого вмісту РЗЕ, серед яких переважають Ce, La і Nd: Ce₂O₃ – 14,63 г/т, La₂O₃ – 20,87, Nd₂O₃ – 14,63 г/т [4].

Головні породоутворювальні мінерали. Головним мінералом рудної жили є аланіт (ортит). Термін “ортит” часто використовують як синонім терміна “аланіт”. Раніше термін “аланіт” застосовували для позначення незмінених церієвмісних мінералів групи епідоту, а “ортит” – зміненого та гідратованого церієвого епідоту [1]. Хаттон (Hutton, 1951) запропонував використовувати тільки одну назву “аланіт” як для кристалічних форм церієвого епідоту, так і для змінених і гідратованих. В останній класифікації мінералів групи епідоту (2006) виділено підгрупу аланіту, до складу якої ввійшли аланіт, феріаланіт, ванадоаланіт та хромаланіт [13].

Якщо не враховувати мінерали з реліктів метасоматично змінених гнейсів і гранітів, то вміст інших мінералів (бастнезит, брітолїт, актиноліт, флюорит, апатит, ільменіт і сульфід) не перевищує декілька відсотків. Максимальний вміст аланіту сягає 90 % об'єму рудної маси, проте в межах рудного тіла його вміст коливається від 12 до 90 %.

Аланіт трапляється у вигляді видовжено-призматичних кристалів розміром 5–8 мм і більше (рис. 1, а). Простежуються його зональні кристали (див. рис. 1, б).

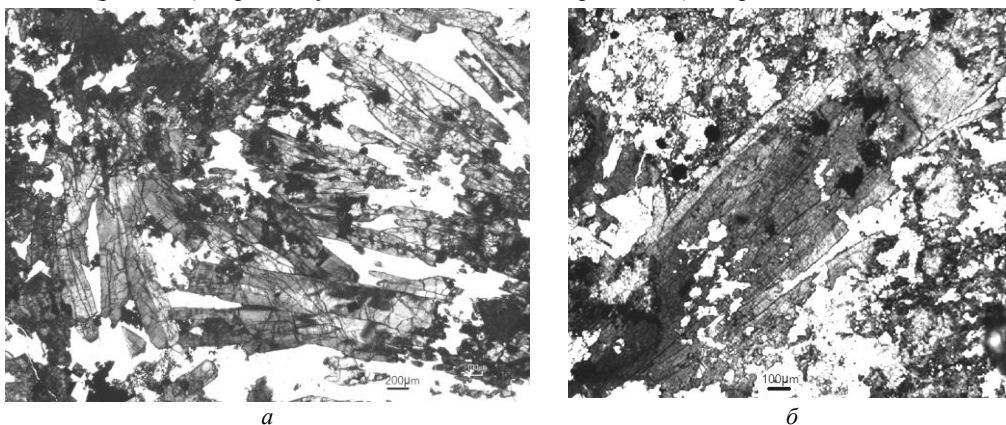


Рис. 1. Кристали аланіту з Анадольського рудопроаяу (з аналізатором):
а – видовжено-призматичні кристали; б – зональний кристал.

У ході дослідження аланітового концентрату виділено два морфологічні різновиди аланіту: таблитчасті та видовжено-призматичні кристали. Вони відрізняються за параметрами елементарної комірки: $a = 0,8942$ нм; $b = 0,5779$ нм; $c = 1,0147$ нм; $\beta = 4,648^\circ$ (перший різновид); $a = 0,8907$ нм; $b = 0,5763$ нм; $c = 1,0177$ нм; $\beta = 114,463^\circ$ (другий різновид). Розрахунок параметрів елементарної комірки понад 20 монофракцій аланіту з аланітової руди, аланітового концентрату та зон вилуговування виявив широку варіацію

значень: $a = 0,8907\text{--}0,8942$ нм; $b = 0,5747\text{--}0,5779$ нм; $c = 1,0147\text{--}1,0177$ нм; $\beta = 114,463\text{--}114,72^\circ$ (аланіт-1) та $a = 0,8974$ нм; $b = 0,576$ нм; $c = 1,0229$ нм; $\beta = 114,969^\circ$ (аланіт-2). Така варіація значень свідчить про змінність складу, що зумовлено коливанням вмісту РЗЕ в аланіті. Виділено два генетичні типи аланіту: аланіт-1, який належить до більш ранньої генерації і має параметри елементарної комірки, що відповідають “чистому”, еталонному аланіту, та аланіт-2 пізньої генерації, параметри елементарної комірки якого значно вищі, ніж еталонного, що пов'язано з меншим вмістом РЗЕ в структурі аланіту.

Аланіт-2 майже завжди трапляється в асоціації з церанітом. На рис. 2, а, б зображено рентгенограми аланіту-2 з різним вмістом цераніту. Зерна аланіту-2 бурі та помаранчеві, залежно від вмісту в монофракції цераніту. У пробі ОРТД-13 в невеликій кількості є фергусоніт (Nb – 500 г/т, Ti – 8 000 г/т). Спектральний аналіз проб ОРТД-4/1 та ОРТД-13 виявив високий вміст Ce (> 3%), La (> 3) та Mn (> 1%). На рентгенограмах аланіту нема ознак метамікстності, що є наслідком надзвичайно низького вмісту або відсутності радіоактивного торію.

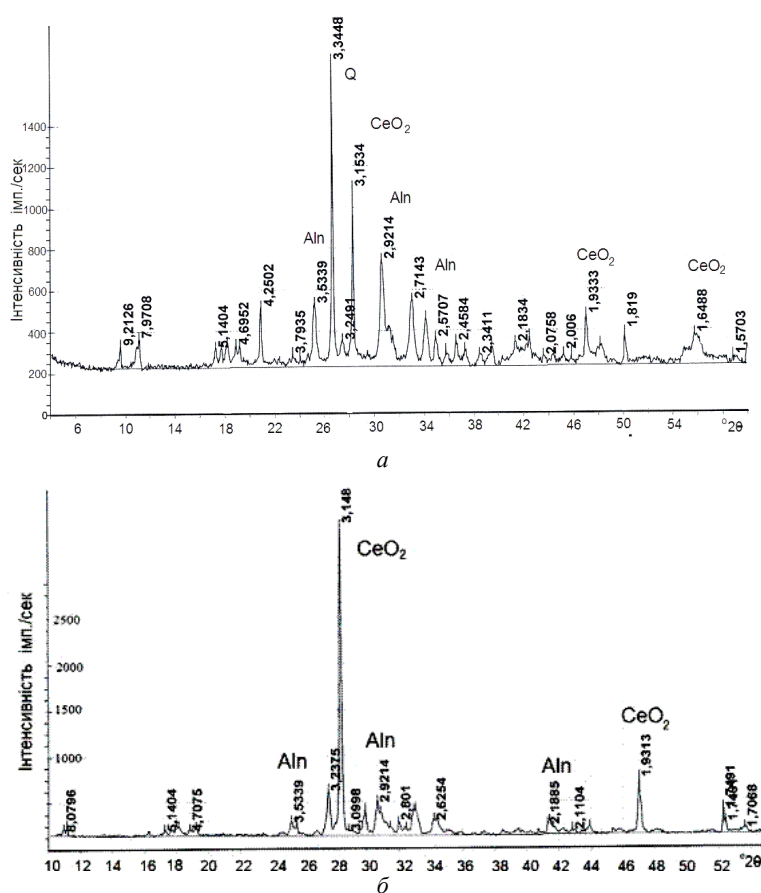


Рис. 2. Рентгенограми монофракції аланіту-2:

а – проба ОРТД-4/1; б – проба ОРТД-13; Q – кварц, Aln – аланіт, CeO₂ – цераніт. У зрізці ОРТД-13 переважає цераніт (60–65%), у незначній кількості є фергусоніт.

Дослідження складу аланіту (ОРТД-1/9) засвідчило, що він належить до залізного різновиду з коефіцієнтом окиснення 29,5 (табл. 1). Сумарна кількість РЗЕ змінюється від 10 до 24 % (ОРТД-2/1, ОРТД-3/5). Визначення складу аланіту за допомогою мікроаналізатора виявило його неоднорідність у межах одного зерна (рис. 3).

Таблиця 1

Хімічний та рентгеноспектральний аналіз аланіту Анадольського рудопрояву

Компоненти	ОРТД -1/9*	ОРТД-2/1**			
		зерно 1		зерно 2	зерно 3
		т. 1	т. 2		
SiO ₂	28,90	34,90	31,83	33,44	36,82
Al ₂ O ₃	16,13	13,39	14,00	14,61	16,34
TiO ₂	0,59	0,82	0,52	0,43	0,56
Fe ₂ O ₃	4,12	18,95	16,35	15,93	18,89
FeO	9,83				
MgO	1,22	0,38	–	0,11	–
MnO	1,41	1,45	2,10	2,16	1,35
CaO	13,39	11,82	9,00	9,45	13,09
Na ₂ O	0,10	0,77	–	–	–
K ₂ O	0,05	–	0,02	0,02	0,05
Ce ₂ O ₃	18,82	8,54	12,06	12,84	6,23
La ₂ O ₃		3,39	6,13	7,06	3,15
Nd ₂ O ₃		3,84	5,57	3,96	3,51
P ₂ O ₅		–	–	–	–
Сума	97,37	98,25	97,58	100,01	99,99
∑REE	18,82	15,77	23,76	23,86	12,89

Компоненти	ОРТД-3/5**				
	зерно 1	зерно 2	зерно 3	зерно 4	зерно 5
SiO ₂	36,11	35,67	35,36	37,10	36,72
Al ₂ O ₃	23,31	23,47	21,36	25,02	23,84
TiO ₂	0,49	0,38	0,33	0,18	0,16
Fe ₂ O ₃	6,79	7,56	9,66	9,36	8,52
FeO					
MgO	2,06	2,10	1,98	1,35	1,56
MnO	0,64	0,39	0,91	0,32	0,47
CaO	14,44	14,64	14,08	15,98	15,32
Na ₂ O	–	–	–	–	–
K ₂ O	0,09	0,08	0,01	0,07	0,04
Ce ₂ O ₃	8,65	8,27	8,53	5,80	6,43
La ₂ O ₃	4,87	4,21	4,51	3,10	3,53
Nd ₂ O ₃	2,55	3,09	3,14	1,71	2,53
P ₂ O ₅	–	–	–	–	–
Сума	100,00	99,86	99,87	99,99	99,13
∑REE	16,07	15,57	16,18	10,61	12,5

*Лабораторія відділу геохімії техногенних металів і аналітичної хімії ІГМР НАН України, аналітик О. Красюк.

**Мікроаналізатор JED-2300 фірми JEOL, ІГМР НАН України.

На сканувальному електронно-мікроскопічному зображенні зерна аланіту виділяються темні й світлі ділянки, що відповідають різному його складу. Загальна кількість рідкісних земель ($\text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{Nd}_2\text{O}_3$) змінюється від 15,77 (т. 1) до 23,76 % (т. 2) (див. табл. 1).

Як продукт гідротермальної зміни ортиту в ньому наявний бастнезит.

Бритоліт-(Се) є досить поширеним мінералом аланітової руди і становить не менше 10 % від її загального складу. Він трапляється у вигляді дрібних зерен жовтого кольору, як включення в аланіті. Розмір зерен не перевищує 0,05 мм. Рентгенівськими дослідженнями виявлено кристалічний різновид бритоліту з параметрами елементарної комірки $a = 0,9635$ нм, $c = 0,7052$ нм. Визначення хімічного складу бритоліту з аланітового концентрату за допомогою мікроаналізатора марки JXA-8200 фірми Jeol в Техноцентрі НАН України засвідчило неоднорідність його складу в межах зерна (рис. 4). Як продукт його зміни визначено бастнезит ($\sum \text{PЗЕ} = 61,5$ %).



Рис. 3. СЕМ-зображення аланіту (ОРТД-2/1).
Зафіксовано гетерогенність зерна аланіту.

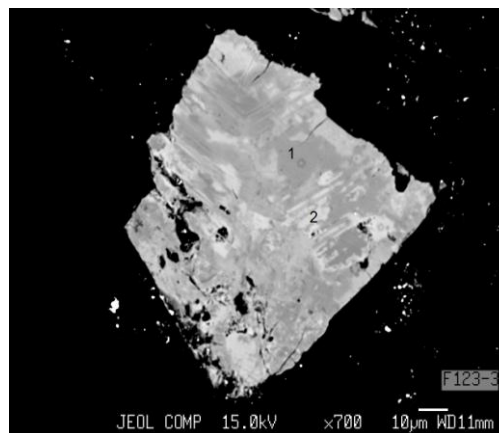


Рис. 4. СЕМ-зображення кристала бритоліту.
Зафіксовано неоднорідність його складу:
1 – бритоліт; 2 – бастнезит.

На СЕМ-зображенні зерна бритоліту виділяються темні ділянки, що відповідають складу бритоліту (1), і світлі, що відповідають бастнезиту (2), мас. %:

1 – 22,20 SiO_2 ; 0,03 Al_2O_3 ; 3,76 CaO ; 3,05 FeO ; 0,64 MgO ; 1,34 MnO ; 0,71 Y_2O_3 ; 10,45 La_2O_3 ; 34,60 Ce_2O_3 ; 14,47 Nd_2O_3 ; 0,39 Dy_2O_3 ; 4,65 Pr_2O_3 ; 0,19 Yb_2O_3 ; 1,47 Sm_2O_3 ; 1,05 Eu_2O_3 ; 0,39 P_2O_5 ;

2 – 8,56 SiO_2 ; 0,33 Al_2O_3 ; 2,03 CaO ; 2,44 FeO ; 0,08 MgO ; 2,98 MnO ; 0,13 Y_2O_3 ; 0,51 La_2O_3 ; 58,80 Ce_2O_3 ; 1,10 Nd_2O_3 ; 0,38 Dy_2O_3 ; 0,36 Pr_2O_3 ; 0,18 Yb_2O_3 ; 0,06 Sm_2O_3 ; 0,09 Eu_2O_3 .

Загальна кількість РЗЕ у бритоліті перевищує 68 %, з них 59,5 % належить сумі $\text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{Nd}_2\text{O}_3$. Характерна особливість складу бритоліту – нема ThO_2 .

Церит $\text{REE}_2\text{Si}_2\text{O}_8(\text{OH})$ – силікат рідкісноземельних елементів, заліза, кальцію не зовсім визначеної структури, описаний Є. Марченком [6]. Він утворює пойкилітові включення (< 1–2 мм) в ортиті та флюориті. У цериті зафіксовано надзвичайно високий вміст REE_2O_3 – близько 70 %.

Уважають, що церит утворювався раніше або разом з ортитом.

Бастнезит-(Ce) є важливим рідкісноземельним мінералом. Він трапляється в невеликій кількості (до 3 %) в інтерстиціях кристалів аланіту. Параметри елементарної комірки бастнезиту змінюються в таких межах: $a = 0,706\text{--}0,7105$ нм, $c = 0,9729\text{--}0,9736$ нм. Бастнезит є вторинним мінералом, і можна стверджувати, що він пізніший, ніж ортит.

Церіаніт. Одним із продуктів зміни аланіту є церіаніт CeO_2 . За результатами рентгєнівських досліджень (див. рис. 2), аланіт-2 найчастіше трапляється в асоціації з церіанітом. Залежно від ступеня зміни аланіту кількість церіаніту змінюється. На Анадольському рудопрояві виявлено дві відміни церіаніту, які відрізняються за ступенем кристалічності: церіаніт-1 з порівняно високим ступенем кристалічності (в асоціації з аланітом) і нанокристалічний церіаніт-2 (ОРТД-9/1), ступінь кристалічності якого не перевищує 39–40 % (рис. 5).

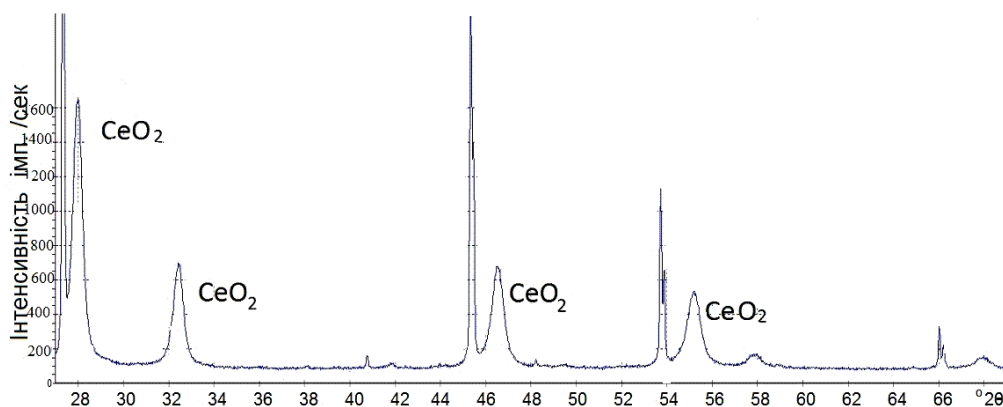


Рис. 5. Рентгєнограма нанокристалічного церіаніту-2, який утворився внаслідок звітрювання аланіту (проба ОРТД-9/1).

На рентгєнограмі нанокристалічного церіаніту рефлекси значно розширені. Параметр елементарної комірки нанокристалічного церіаніту $a = 0,5523$ нм, тоді як для церіаніту-1 не перевищує $0,545\text{--}0,547$ нм. За результатами спектрального аналізу церіаніт має високій вміст РЗЕ: Ce (> 3 %) та La (> 3 %).

Флюорит – досить поширена мінеральна домішка в руді. Він утворює ізометричні зерна в ортиті або виділяється між зернами ортиту, іноді формує окремі короткі жилки розміром $1 \times (5\text{--}7)$ мм. Забарвлення – від ясно-фіолетового до темно-бузкового. У флюориті наявні газово-рідкі включення. За параметрами кристалічної ґратки і результатами спектрального аналізу в складі флюориту наявні REE_2O_3 (до 2 %) і SrO (1–2 %).

Епідот утворює видовжені призматичні кристали зеленкувато-жовтого кольору. Він дуже часто трапляється в руді. Параметри елементарної комірки епідоту: $a = 0,892$ нм; $b = 0,5641$ нм; $c = 1,0197$ нм; $\beta = 115,154^\circ$, що відповідає майже чистому епідоту.

Апатит утворює видовжені призматичні кристали (0,2–2,0 мм), розпорошені в масі ортиту, або окремі лінзоподібні прошарки, складені мономінеральним агрегатом дрібних зерен. За результатами рентгєнівського аналізу, апатит належить до фтористого різновиду з параметрами елементарної комірки $a = 0,9377$ нм; $c = 0,6889$ нм.

Манганільменіт є характерним мінералом рудопрояву ортиту. За даними Є. Марченка [6], вміст мангану в ільменіті з аланітової анадольської жили досягає 14 % MnO. Параметри елементарної комірки ільменіту такі, нм: $a = 0,5121$; $c = 1,4211$. За рентгєно-

структурними вимірюваннями, вміст пірофанітового міналу ($MnTiO_3$) може бути набагато вищим (до 30 %). Високий вміст мангану в ільменіті характерний для лужних комплексів і карбонатитів.

Кварц наявний у рудному тілі як: а) реліктовий мінерал змінених гранітів; б) новоутворений мінерал в асоціації з аланітом. Новоутворений кварц утворює тонкозернисті агрегати мікрокристалів, надзвичайно подібних на вторинні кварцити.

Актиноліт є метасоматично новоутвореним мінералом, породоутворювальним мінералом метасоматитів. Він трапляється у вигляді тонковолокнистих агрегатів голубувато-зеленого, зеленого та сіро-зеленого кольору, часто в асоціації з мікрокліном, альбітом, аланітом, апатитом, титанітом.

Виділено два морфологічні типи актиноліту: тип 1 представлений тонковолокнистими агрегатами, що формують основну масу актиноліту (рис. 6), тип 2 – рідкісними окремими кристалами (волокнами).

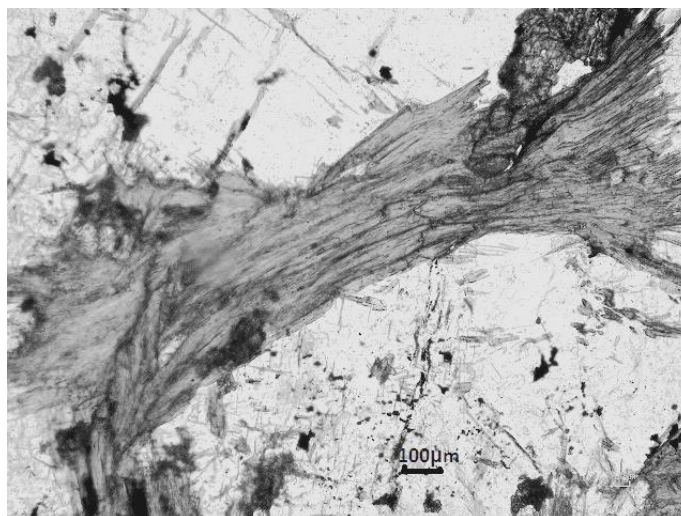


Рис. 6. Тонковолокнистий актиноліт першого типу, який міститься в інтерстиціях зерен мікрокліну. З аналізатором.

Рентгенівське дослідження дало змогу виявити, що виділені морфологічні типи актиноліту відрізняються за параметрами елементарної комірки: $a = 0,9915\text{--}0,9923$ нм; $b = 1,8169\text{--}1,8258$ нм; $c = 0,5299\text{--}0,5307$ нм; $\beta = 104,78\text{--}104,82^\circ$ (тип 1) і $a = 0,9898\text{--}0,9909$ нм; $b = 1,8172\text{--}1,8192$ нм; $c = 0,5291\text{--}0,5304$ нм; $\beta = 104,63\text{--}104,75^\circ$ (тип 2); їх зачислено до мангановмісного різновиду.

Результати визначення хімічного складу актиноліту за допомогою мікроаналізатора типу JED-2300 (JEOL, Japan) засвідчили, що вміст у них мангану досягає 2,5–3,2 %. Виявлено залізистий (ОРТД-2/1) та магnezіальний (ОРТД-3/5) різновиди актиноліту (табл. 2). Співвідношення оксидів магнію та заліза в них змінюється від 0,47 для залізистого різновиду до 6,93 для магnezіального. Електронно-мікроскопічними дослідженнями з'ясовано, що у пробі ОРТД-3/5 (точки 3/5-2 і 3/5-4) відбувається зміна складу актиноліту: співвідношення оксидів магнію і заліза змінюється від 1,0–2,0 до 3,88–6,93.

Польові шпати наявні у складі мікроклін-амфібол-аланітових метасоматитів. Мікроклін утворює дрібні призматичні кристали червоного та рожевого кольору. Альбіт трапляється у вигляді призматичних, видовжених кристалів білого та рожевого забарвлення. Оптичним методом визначено гратчастий мікроклін, пертити й антипертити. Рентгенівське дослідження структурної впорядкованості $2t_1$ засвідчило, що для мікрокліну вона змінюється в межах 0,92–0,99.

Таблиця 2

Хімічний склад актиноліту Анадольського рудопрояву*

Компоненти	ОРТД - 2/1				ОРТД - 3/5	
	2/1-1		2/1-2		3/5-1	
	т. 1	т. 2	т. 3	т. 4	т. 5	т. 6
SiO ₂	55,10	54,85	54,27	52,22	57,25	57,73
Al ₂ O ₃	0,59	0,93	0,94	3,26	0,11	–
TiO ₂	0,12	–	0,09	0,06	0,04	–
FeO	18,43	18,38	18,70	19,89	14,56	13,31
MgO	11,27	11,03	10,74	9,36	14,07	14,62
MnO	2,11	2,05	2,48	2,05	1,79	1,78
CaO	11,71	12,17	11,93	11,98	11,93	12,05
Na ₂ O	0,43	0,18	0,52	0,43	0,30	0,43
K ₂ O	0,09	0,16	0,11	–	0,08	0,08
Сума	99,85	99,75	99,78	99,25	100,13	100,00
MgO/ FeO	0,61	0,60	0,57	0,47	0,97	1,10

Компоненти	ОРТД – 3/5				
	3/5-2		3/5-3	3/5-4	
	т. 7	т. 8	т. 9	т. 10	т. 11
SiO ₂	56,79	59,09	57,35	57,96	59,98
Al ₂ O ₃	–	–	–	–	–
TiO ₂	0,05	–	0,07	0,02	0,01
FeO	14,32	5,54	10,85	9,11	3,24
MgO	14,37	21,51	18,20	18,20	22,45
MnO	1,89	0,86	1,35	1,42	0,57
CaO	12,34	12,81	12,01	13,20	13,14
Na ₂ O	0,12	0,10	0,06	–	0,42
K ₂ O	0,12	0,07	0,10	0,10	0,05
Сума	100,00	99,98	99,99	100,01	99,86
MgO/ FeO	1,00	3,88	1,68	2,00	6,93

*Мікроаналізатор типу JED-2300 (JEOL, Japan), ІГМР НАН України.

Параметри елементарної комірки мікрокліну: $a = 0,8589\text{--}0,8595$ нм; $b = 1,2946\text{--}1,2961$ нм; $c = 0,7165\text{--}0,7216$ нм; $\alpha = 89,452\text{--}89,456^\circ$; $\beta = 106,024\text{--}106,269^\circ$; $\gamma = 89,351\text{--}89,452^\circ$, відповідають проміжному мікрокліну (Spenser U). Параметри елементарної комірки альбіту: $a = 0,8114\text{--}0,8161$ нм; $b = 1,2786\text{--}1,2801$ нм; $c = 0,7156\text{--}0,7265$ нм; $\alpha = 94,059\text{--}94,202^\circ$; $\beta = 106,507\text{--}106,648^\circ$; $\gamma = 87,817\text{--}88,032^\circ$ – відповідають низькому альбіту.

Сульфіди представлені галенітом і піритом. Вони утворюють невеликі скупчення в ортиті, однак загалом їхній вміст у руді не перевищує 1,0–1,5 %. Усі сульфіди є пізніми мінералами.

Другорядні мінерали представлені гематитом, рабдофанітом, кальцитом, нонтронітом, церуситом. Найпоширенішим вторинним мінералом є нонтроніт, у якому вміст Fe перевищує 6 %. До акцесорних належать циркон, магнетит, церіаніт, титаніт та ін.

Деякі геохімічні особливості “ортитової дайки” Анадольського рудопрояву. Для геохімічної ситуації в зоні мінералізації РЗЕ характерний суттєво церієвий склад: $Se > La > Nd > Pr$ (аланіт) і $Se > Nd > La > Pr$ (церит). Співвідношення РЗЕ церієвої та ітрієвої груп дорівнює 5,0 в ортіті і 2,7 у церіті. Простежено певну тенденцію до збільшення вмісту важких лантанідів зі зниженням температури кристалізації (від цериту до бастнезиту). Цікавою особливістю аланітової мінералізації є висока активність F. Фтор визначено в аланіті, апатиті, амфіболі, а вміст флюориту становить 1–5 %. Відомо, що зв'язок F і фторофільних РЗЕ характерний для лужних комплексів глибинного походження.

Дослідження мінерального та хімічного складу аланітової дайки та продуктів зміни аланіту і бритоліту – основних концентраторів РЗЕ Се-групи – дало змогу простежити різні етапи формування речовинного складу “ортитової дайки”. Породна матриця дайки складена двома морфолого-генетичними типами аланіту: раннім (аланіт-1) та пізнім (аланіт-2). З'ясовано, що в аланіті-2 кількість РЗЕ різко зменшена. Виділені морфолого-генетичні типи аланіту відрізняються структурними характеристиками. У структурі аланіту атоми металу розподілені так: РЗЕ завжди розміщені в позиції кальцію А2, Fe^{3+} – у позиції алюмінію М1, Fe^{2+} – у позиції алюмінію М3, а позиція М2, зазвичай, не зайнята, вакантна (табл. 3).

Таблиця 3

Заселеність позицій атомів у структурі аланіту
 Анадольського рудопрояву й Азовського родовища

Позиції								
A1	A2	M1	M2	M3	T1	T2	O4	O10
Анадольський рудопрояв								
Ca (Mn)	0,3 Ca 0,7 Ln	0,8 Al 0,2 Fe^{3+}	Al	0,3 Fe^{3+} 0,5 Fe^{2+} 0,2 Mn	Si	2 Si	O^{2-}	(OH, F)
Азовське родовище								
Ca	0,95 Ln 0,05 Th	0,4 Al 0,6 Fe^{3+}	Al	Fe^{2+}	Si	2 Si	O^{2-}	(OH, F)

Склад аланіту нестехіометричний, оскільки заміщення Ca на REE + Th + U в позиції А2 неповне завдяки дефіциту Th й U і залишаються вакантні позиції [7]. Відсутність у структурі мінералу ThO_2 і підвищений вміст Mn ($\approx 2,0\%$) у позиції М3 є характерною особливістю анадольського аланіту порівняно з азовським. Зменшення кількості РЗЕ в позиції А2 в аланіті-2 компенсоване заміщенням Fe^{2+} на Fe^{3+} в позиції М3. Стабільність структури аланіту частково або повністю порушена. Продуктом гідротермально-метасоматичних змін аланіту і бритоліту є бастнезит [14], вміст РЗЕ в якому перевищує 68 %. Використання технології збагачення бастнезиту, раніше рекомендованої для Азовського Zr-REE родовища В. Мельниковим, дасть змогу використовувати його як руду на церій.

Важливою особливістю аланітових руд є відсутність у їхньому складі радіоактивного торію та підвищений вміст Mn. Рентгенівські дослідження виявили кристалічний стан

бритоліту на рудопрояві. Відсутність торію в руді пояснює також відсутність метаміктного аланіту на рудопрояві.

Низькотемпературні процеси епігенетичних змін зумовили подальше ускладнення мінерального складу дайки. Відомо, що аланіт утворюється за відновних умов, тому в разі його окиснення за приповерхневих умов частина двовалентного заліза переходить у тривалентне. Структура аланіту стає нестійкою, відбувається частковий розпад аланіту з утворенням окислів РЗЕ, зокрема церію [11]. Кількість РЗЕ в аланіті-2 зменшується. Дослідження монофракцій аланіту-2 виявило асоціацію аланіту з церіанітом. Це дає підстави вважати церіаніт продуктом зміни аланіту. За умов звітрювання аланіт частково або повністю зазнає заміщення церіанітом, який є найстійкішим і переважним рідкісноземельним мінералом у широкому діапазоні рН (8–10) [12].

Отже, виявлено два морфолого-генетичні типи аланіту: більш ранній (аланіт-1) і пізній (аланіт-2). З'ясовано, що в аланіті-2 кількість РЗЕ різко зменшена. Важливою особливістю складу аланітової руди є підвищений вміст мангану (до 2,5 %) та відсутність радіоактивного торію. Уперше досліджено кристалічний бритоліт ($a = 0,9635$ нм; $c = 0,7052$ нм). Підвищений вміст мангану в руді свідчить про глибинне походження рудоносних флюїдів з фтором, що пов'язані з лужним глибинним магматизмом і за геохімічними особливостями є джерелом рідкісноземельних елементів. У разі гідротермально-метасоматичних процесів продуктом зміни аланіту і бритоліту є бастнезит.

Продуктом зміни аланіту за умов звітрювання є церіаніт. Виділено два морфологічні різновиди церіаніту: церіаніт-1 з порівняно високим ступенем кристалічності, що трапляється в асоціації з аланітом, та нанокристалічний церіаніт-2, ступінь кристалічності якого не перевищує 39–40 %.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Волкова Т. П. Геолого-геохимические критерии оценки редкометалльных месторождений в щелочных комплексах Приазовья : Дисс. ... д-ра геол. наук / Т. П. Волкова. – Донецк : ДонНТУ, 2004. – 318 с.
2. Геологическое строение и характер оруденения Азовского месторождения / С. Н. Стрекозов, В. В. Васильченко, Д. С. Гурский [и др.] // Мін. ресурси України. – 1998. – № 3. – С. 6–9.
3. Дир У. А. Породообразующие минералы. Т. 1. Ортосиликаты и кольцевые силикаты / У. А. Дир, Р. А. Хауи, Дж. Зусман. – М. : Мир, 1965. – 244 с.
4. Кривдик С. Г. Тавловское (Анадольское) редкоземельное рудопоявление Восточного Приазовья / С. Г. Кривдик, Е. В. Седова // Наук. праці ДонНТУ. Сер. гірничо-геол. – 2008. – № 7 (135). – С. 151–154.
5. Кристалохімія, морфологія та послідовність утворення рідкісноземельних мінералів Анадольського рудопояву (Приазов'я) / В. М. Хоменко, О. О. Косоруков, С. М. Стрекозов [та ін.] // Теоретичні питання і практика дослідження метасоматичних порід і руд : наук. конф. до 70-річчя В. С. Монахова : тези доп. – К., 2012. – С. 83–85.
6. Марченко Е. Я. Ортитовые метасоматиты – новый тип редкоземельного оруденения / Е. Я. Марченко // Минерал. журн. – 1994. – Т. 16, № 5/6. – С. 84–89.

7. Мельников В. С. Деякі проблеми структурної і генетичної мінералогії рідкісноземельних елементів / В. С. Мельников // Зап. Укр. мінерал. т-ва. – 2009. – Т. 6. – С. 43–51.
8. Новое проявление акцессорной ортитовой минерализации в Приазовье / Б. С. Панов, О. М. Ивантишин [и др.] // Докл. АН УССР. – 1991. – № 4. – С. 97–101.
9. Панов Б. С. Рудные формации Приазовской редкоземельно-редкометальной области Украинского щита / Б. С. Панов, Ю. Б. Панов // Минерал. журн. – 2000. – Т. 22, № 1. – С. 81–86.
10. Структурные особенности и симметрия щелочных полевых шпатов из камерных пегматитов Вольни / В. С. Мельников, В. И. Павлишин, Н. П. Пшенцова [и др.] // Минерал. журн. – 1991. – Т. 13, № 4. – С. 12–25.
11. Хвостова В. А. Минералогия ортита / В. А. Хвостова // Тр. ИМГРЭ. – 1962. – Вып. 11. – 120 с.
12. Meintzer R. E. The epigene alteration of allanite / R. E. Meintzer & R. S. Mitchell // Canadian Mineral. – 1988. – Vol. 26. – P. 945–955.
13. Recommended nomenclature of epidote group minerals / T. Armbruster, P. Bonazzi, M. Akasaka [et al.] // Eur. J. Mineral. – 2006. – Vol. 18. – P. 551–567.
14. Wood S. A. Allanite-(Ce) from Eocene Casto granite, Idaho: response to hydrothermal alteration / S. A. Wood, A. Ricketts // Canadian Mineral. – 2000. – Vol. 38. – P. 81–100.

*Стаття: надійшла до редакції 11.05.2012
прийнята до друку 29.05.2012*

MINERAL ASSOCIATIONS OF “ORTHITE DYKE” AND FORMATION CONDITIONS OF ANADOL REE DEPOSIT (AZOV REGION)

**V. Mel'nykov¹, O. Grechanovska¹, O. Jushyn¹,
O. Vyshnevskiy¹, S. Strekozov²**

¹*M. P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of NASU,
34, Acad. Palladin Av., 03680 Kyiv, Ukraine
E-mail: e.grechanovskaya@gmail.com*

²*Pryazovska CGP CP Pivdenukrgeologiya, Volnovakha, Donetsk region*

Mineral and chemical composition of allanite ore of Anadol deposit (Azob region) has been investigated. Two morphologic-genetic types of allanite have been distinguished: more early generation (allanite-1) and late generation (allanite-2). Allanite-2 contains lesser amount of REE (15 %) than allanite-1 (24 %). Allanite-2 occurs with cerianite in the lixiviating areas. The important feature of allanite ore composition is high content of manganese (2, 5 %) and absence of radioactive thorium. The crystalline britholite is investigated for the first time. Unit cell parameters of britholite are: $a = 0,9635$ nm; $c = 0,7052$ nm.

The hydrothermal alteration products of allanite and britholite are bastnaesite and fluorite. Allanite is unstable under surface conditions, its alteration results in destruction of allanite structure and formation of new phases. Cerianite is the product of allanite alteration and is formed during

the weathering. Two morphological varieties of cerianite have been distinguished. There are cerianite-1 with relatively high crystallinity and nanocrystalline cerianite-2 with low crystallinity (39–40 %). Cerianite-1 commonly occurs with allanite. Worth's attention the high content of cerianite (60–70 %) in allanite-2. High content of Mn in allanite ore indicates the deep origin of ore-bearing fluid with F, which is connected with deep-seated alkaline magmatism.

Key words: allanite ore, britholite, cerianite, fluorite, lixiviating areas, ore-bearing fluid, deep-seated alkaline magmatism, Azov region.

МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ “ОРТИТОВОЙ ДАЙКИ” И УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ АНАДОЛЬСКОГО РЕДКОЗЕМЕЛЬНОГО РУДОПРОЯВЛЕНИЯ ПРИАЗОВЬЯ

В. Мельников¹, **Е. Гречановская**¹, **А. Юшин**¹,
А. Вишневский¹, **С. Стрекозов**²

¹*Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н. П. Семеновко НАНУ,
просп. акад. Палладина, 34, 03680 Киев, Украина*

E-mail: e.grechanovskaya@gmail.com

²*Приазовская КГП КП Южукргеология, г.Волноваха Донецкой обл.*

Исследовано минеральный и химический состав алланитовой руды и продуктов изменения алланита и бритолита – основных концентраторов РЗЭ Се-группы Анадольского рудопроявления. Выделено два морфолого-генетических типа алланита: ранний (алланит-1) и поздний (алланит-2). Показано, что в алланите-2 количество РЗЭ намного ниже, чем в алланите-1. Алланит-2 из зон выщелачивания ассоциирует с церианитом. Важной особенностью состава алланитовой руды является повышенное содержание марганца (выше 2,5 %) и отсутствие радиоактивного тория. Впервые исследовано кристаллический бритолит с параметрами элементарной ячейки $a = 0,9635$ нм и $c = 0,7052$ нм.

При гидротермально-метасоматических процессах продуктом изменения алланита и бритолита являются бастнезит и флюорит. В приповерхностных условиях структура алланита неустойчива. Церианит является продуктом изменения алланита при выветривании. Выделено две морфологические разновидности церианита: церианит-1 – относительно высокой степени кристалличности и нанокристаллический церианит-2 с низкой степенью кристалличности (39–40 %). Церианит-1 часто встречается вместе с алланитом. Заслуживает внимания алланит поздней генерации, содержание церианита в котором достигает 60–70 %. Повышенное содержание марганца в руде свидетельствует о глубинном происхождении рудоносных флюидов с фтором, связанных со щелочным глубинным магматизмом.

Ключевые слова: алланитовая руда, бритолит, бастнезит, флюорит, церианит, зона выщелачивания, рудообразующий флюид, глубинный щелочной магматизм, Приазовье.