

– Анадольское: $\sum TR_2O_3$ – 14 230 т.

Черниговское карбонатитовое месторождение является уникальным. Его запасы, как упоминается выше, составляют – редкометальный комплексный концентрат из редкометально-апатитовых руд с их запасами 299,6 млн т.

На рис. показаны сопоставления редкометально-редкоземельных месторождений юго-востока Украины с известными зарубежными гигантами Баян-Обо (Китай) и Маунтин-Пасс (Северная Америка). По запасам руды они вполне сопоставимы, но проигрывают в 5-6 раз по среднему содержанию редкоземельных окислов ($\sum TR_2O_3$).

Библиографические ссылки

1. Инновационная привлекательность добычи редкоземельного сырья из месторождений юго-востока Украины: V Международ. геол. форум, г. Одесса, Украина. 18–23 июня 2018 г. С. 264–266.

2. Фанерозойский магматизм Восточного Приазовья Украинского щита и связанные с ним полезные ископаемые (петрология, геохимия и рудоносность) / Е. М. Шеремет, С. Г. Кривдик, Н. А. Козар и др. Киев: ЦП «Компринт», 2015. 318 с.

3. Азовское редкометальное месторождение Приазовского мегаблока Украинского щита (геология, минералогия, геохимия, генезис, проблемы эксплуатации) / Е. М. Шеремет, В. С. Мельников, С. Н. Стрекозов и др. Донецк: «Ноулидж» (Донецкое отд.), 2012. 374 с.

УДК 543.42+550.42

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ И ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ В ГРАНИТАХ И МИНЕРАЛАХ

А. Н. Пономаренко, А. И. Самчук, Е. В. Вовк, О. В. Заяц

Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н. П. Семененко НАН Украины,
пр. акад. Палладина 34, 03142 Киев, Украина; evgshrem53@gmail.com

В настоящее время редкоземельные элементы (РЗЭ) присутствуют в большинстве высокотехнологических товаров. Они имеют ключевое значение в оборонных технологиях – в производстве лазеров, радаров; в так называемых «зелёных технологиях», производстве катализаторов. Лидирующее место по добыче РЗЭ занимают Китай, США, Канада, Австралия.

Определение содержания и распределения РЗЭ в горных породах и минералах имеет фундаментальное значение в геохимии и петрологии для раскрытия сущности процессов породообразования [2].

Однако, определение РЗЭ является наиболее сложным аналитическим заданием, что связано с близкими химическими свойствами этих элементов, обусловленных «эффектом лантаноидного сжатия». Использование для определения РЗЭ рентген-флюорисцентного, нейтронно-активационного анализов, атомно-эмиссионной спектроскопии имеет свои ограничения через недостаточную чувствительность, невозможностью определения всех редкоземельных элементов, матричное влияние в природных объектах [2, 3]. Сейчас особенно перспективным является определение РЗЭ с помощью метода масс-спектрометрии с индукционно связанной плазмой (ICP-MS).

Подготовка проб к ICP-MS анализу одна из самых важных, необходимых и, вместе с тем, длительная и трудозатратная стадия аналитических исследований.

На сегодня возрастает интерес аналитиков к разработке новых эффективных способов подготовки к анализу горных пород и минералов с использованием микроволновых (МВ) систем. Это обусловлено ускорением физико-химических процессов при растворении проб в МВ-печи в кислотах и достижения полноты растворения.

Цель исследования – разработка эффективных аналитических схем пробоподготовки с использованием микроволнового поля, определение содержания РЗЭ и их распределения в гранитоидах и минералах.

Объектами исследования были гранитоиды с редкометально-редкоземельной минерализацией, которые развиты в южно-восточной части Русско-Полянского массива, находящегося в северно-восточной части Корсунь-Новомиргородского плутона Ингульского мегаблока Украинского щита. Детальная геологическая и петрографическая характеристика гранитоидов Русско-Полянского массива подана в [5].

Методика исследования. Содержание РЗЭ определяли с помощью масс-спектрометра с индукционно связанной плазмой (ICP-MS) анализатора ELEMENT-2 (Германия). Как эталон использовался международный стандарт базальта JB-3 (Япония). В работе использовались концентрированные кислоты HF, HCl, HNO₃, H₂SO₄, которые дополнительно очищались с помощью системы SUBBOILING.

Растворение гранитов и минералов для ICP-MS определения РЗЭ проводили по следующим аналитическим схемам:

1. Разложение фтористоводородной и азотной кислотами в МВ-печи. Навеску 0,1 г исследуемого материала помещали в автоклав из тефлона, приливали 10 мл HF и 10 мл HNO₃. Ротор помещали в МВ-печь, нагревали при 230 °С на протяжении 35 мин. Обработку повторяли, если разложению было неполное. После охлаждения автоклава для удаления F раствор упаривали на песчаной бане до сухих солей. Остаток солей растворяли при нагревании 10 %-ой HNO₃. Раствор переводили в мерную колбу объёмом 50 мл и доводили до отметки 5 %-ым раствором той же кислоты.

2. Разложение в смеси H₂SO₄, HF и HNO₃ в МВ-печи. Навеску 0,1 г помещали в автоклав из фторпласта, приливали 10 мл HF, 3 мл H₂SO₄ и 2 мл HNO₃. Ротор помещали в МВ-печь, нагревали при 240 °С на протяжении 30 мин. Обработку повторяли, если разложению было неполное. После охлаждения автоклава раствор упаривали на песчаной бане до появления густых белых паров H₂SO₄. Остаток солей растворяли при нагревании в 5 %-ой HNO₃. Раствор переводили в мерную колбу объёмом 50 мл и доводили до отметки 5 %-ым раствором HNO₃.

3. Комбинированный метод разложения на основе растворения в HF, H₂SO₄, HNO₃ и последующего сплавления нерастворённого остатка с метаборатом лития. Навеску 0,1 г помещали в автоклав, приливали 10 мл HF, 2 мл H₂SO₄ и 5 мл HNO₃ и проводили разложение в МВ-печи при 240 °С на протяжении 30 мин. После охлаждения автоклава раствор упаривали до сернистого ангидрида. Потом стенки чашки обливали водой и повторяли выпаривание до сухого состояния. Сухой остаток растворяли в 10 мл 15 %-ой HNO₃, нерастворённый осадок отфильтровывали, промывали 3 %-ым раствором HNO₃, потом водой. Фильтр с осадком помещали в платиновый тигель, высушивали и озоляли. Остаток сплавливали с 0,4 г метабората лития при 1 000 °С на протяжении 20 мин. Плав растворяли в 10 %-ом растворе HNO₃ и присоединяли полученный раствор к основному, переводили в мерную колбу объёмом 50 мл и доливали до метки 5 %-ым раствором HNO₃.

Среди опробованных аналитических схем разложения гранитов и минералов первая (разложение HF и HNO₃) не обеспечивает полного разложения и требует повторной обработки в более жёстких условиях. Наиболее эффективной, по сравнению с другими аналитическими схемами, была вторая – разложение в смеси HF, H₂SO₄, HNO₃.

Используя разработанную схему, была определена концентрация РЗЭ в редкометальных гранитах Русско-Полянского массива. Содержание РЗЭ в русско-полянских гранитах повышенное (табл.). Оно постепенно уменьшается от средне-крупнозернистых и порфироподобных к наиболее дифференцированным мелко-среднезернистым гранитам (369–973 и 284–522 мг/кг соответственно). Спектры распределения РЗЭ в этих двух типах гранитов тоже отличаются. Мелко-среднезернистые граниты обогащены тяжёлыми РЗЭ ((La/Yb)_N = 2,40–0,69; (Gd/Yb)_N = 0,86–0,58). Для них характерна глубокая отрицательная Eu аномалия (Eu/Eu* = 0,05–0,08). Средне-крупнозернистым и порфироподобным гранитам свойственно умеренно дифференцированное распределение РЗЭ ((La/Yb)_N = 14,45–4,94), обогащённость лёгкими РЗЭ, наличие глубокого Eu-минимума (Eu/Eu* = 0,07–0,13). От средне-крупнозернистых и порфироподобных до мелко-среднезернистых гранитов наблюдается последовательный рост содержания тяжёлых РЗЭ, уменьшение – лёгких РЗЭ и углубление Eu-минимума (табл.). Низкое содержание Eu в редкометальных гранитах связано с длительным фракционированием плагиоклаза в ходе кристаллизационной дифференциации расплава.

Таблица – Содержание редкоземельных элементов в двух типах русско-полянских гранитов (скв. № 8568), мг/кг

Тип	Мелко-среднезернистые граниты	Средне-крупнозернистые и порфироподобные граниты
La	30,71–86,81	73,21–207,39
Ce	80,43–172,50	139,18–425,63
Pr	10,34–23,36	17,04–47,50
Nd	42,54–88,49	64,17–170,20
Sm	12,06–25,00	13,40–34,24
Eu	0,30–0,53	0,37–0,78
Gd	13,71–26,17	13,08–27,73
Tb	3,06–5,54	2,36–5,06
Dy	22,68–40,69	14,70–32,72
Ho	4,85–8,60	3,12–6,21
Er	17,29–29,25	9,59–19,12
Tm	3,10–5,14	1,45–3,02
Yb	19,56–31,84	9,29–17,03
Lu	3,19–5,30	1,43–2,74
ΣREE	284–522	369–973
[La/Yb] _N	0,69–2,40	4,94–14,45
[Gd/Yb] _N	0,58–0,86	1,03–2,30
Eu/Eu*	0,05–0,08	0,07–0,13
[ΣREE] _N **	1,94–2,80	2,52–6,65

** – нормировано на верхнюю континентальную кору

Полевые шпаты и биотит являются самыми распространёнными минералами гранитоидов. Выборочные анализы этих минералов русско-полянских гранитов приведены на диаграмме распределения РЗЭ (рис.). Для полевых шпатов характерны низкие концентрации РЗЭ, незначительное преобладание редкоземельных элементов лёгкой подгруппы над тяжёлой и небольшие положительные аномалии Eu. Обогащение последним обусловлено замещением Sr^{2+} на Eu^{2+} вследствие его большего размера по сравнению с трёхвалентными РЗЭ [4].

На диаграмме (рис.) спектры распределения РЗЭ в биотитах располагаются значительно выше спектров полевых шпатов. Высокое содержание РЗЭ в биотитах объясняется тем, что акцессорные минералы РЗЭ часто приурочены к биотиту (бастнезит, паризит, синхизит, монацит, аланит). Кроме этого, благодаря своему строению, биотит имеет высокую изоморфную ёмкость, поэтому РЗЭ могут находиться в нём и в рассеянном состоянии. Спектры распределения РЗЭ в биотитах отличаются от спектров полевых шпатов глубокой аномалией. Подобная аномалия фиксируется и в самих гранитах (рис., серое поле). Наблюдается обратная зависимость между содержанием РЗЭ в породе и биотите. В процессе кристаллизационной дифференциации расплава и повышением в гранитах Rb/Sr отношения, а также обогащения Y, Nb, в породах уменьшается концентрация РЗЭ, а их количество в биотите при этом возрастает. Так, биотиты наиболее дифференцированных серо-розовых мелкозернистых гранитов (гл. 145,4 м) демонстрируют наиболее высокий уровень РЗЭ (рис.), а в биотитах средне-крупнозернистых гранитов (гл. 161,5 м и гл. 202,0 м) суммарное содержание РЗЭ уменьшается.

В глубинных средне-крупнозернистых гранитах суммарное количество РЗЭ постепенно увеличивается, а в биотитах уменьшается. В породе наблюдается чёткое преобладание лёгких РЗЭ над тяжёлыми [1], что так не проявлено в биотитах.

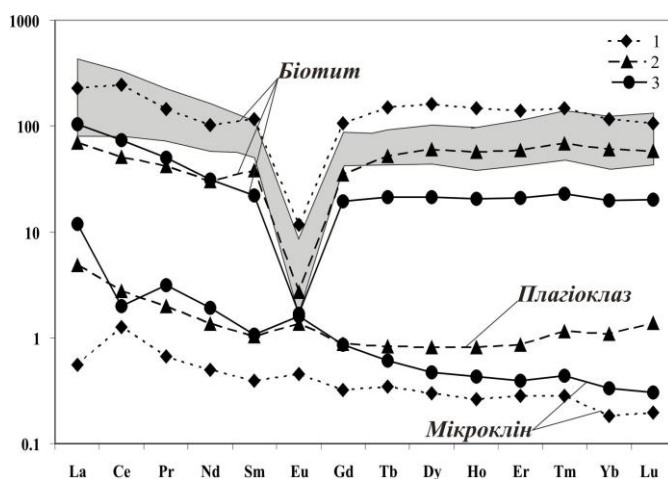


Рисунок – Распределение редкоземельных элементов в русско-полянских гранитах (серое поле) из интервала глубин 139,2–252,5 м и в породообразующих минералах из трёх глубин скважины. Нормализовано по составу хондрита [4]
1 – 145,4 м; 2 – 161,5 м; 3 – 202,0 м.

Выводы. Разработаны аналитические схемы пробоподготовки образцов горных пород для ICP-MS анализа с использованием микроволнового поля. Для гранитов самым эффективным является разложение в смеси HF , H_2SO_4 , HNO_3 , что даёт возможность снизить продолжительность и трудоёмкость пробоподготовки.

Разработана методика ICP-MS определения РЗЭ в горных породах и минералах без предварительного концентрирования в диапазоне от 0,01 до 100 мг/кг с относительным стандартным отклонением 0,08–0,116.

Определены содержание и распределение РЗЭ в гранитах Русско-Полянского массива и их породообразующих минералах. От средне-крупнозернистых и порфироподобных до мелко-среднезернистых гранитов происходит увеличение содержания тяжёлых РЗЭ, уменьшение – лёгких РЗЭ и углубление европиевого минимума.

По сравнению с полевыми шпатами биотиты редкоземельных гранитов характеризуются отрицательной европиевой аномалией и высоким содержанием РЗЭ, что связано с присутствием в нём большого количества акцессорных минералов, обогащённых этими элементами.

Библиографические ссылки

1. Заяць О. В. Геохімія русько-полянських рідкіснометалевих гранітів Корсунь-Новомиргородського плутону (Інгульський мегаблок УЩ) // Мінерал. журн. 2015. Т. 37, № 3. С. 67–77.

2. Николаева И. В., Палесский С. В., Козьменко О. А., Аношин Г. Н. Определение редкоземельных и высокозарядных элементов в стандартных геологических образцах методом масс-спектрометрии с индукционно связанной плазмой (ИСП-МС) // Геохимия. 2008. № 10. С. 1085–1091.

3. Самчук А. І., Пономаренко О. М., Антоненко О. Г. Аналітичні схеми мікрохвильового розкладу гірських порід і мінералів та визначення в них мікроелементів методом мас-спектрометрії з індукційно зв'язаною плазмою // Укр. хім. журн. 2010. Т. 76, № 10. С. 115–121.

4. Тейлор С. Р., Мак-Леннан С. М. Континентальная кора: её состав и эволюция. М.: Мир, 1988. 384 с.

5. Щербаков И. Б. Петрология Украинского щита. Львов: ЗУКЦ, 2005. 366 с.

УДК 550.424.6

ГЕОХИМИЯ И ГЕНЕЗИС АРХЕЙСКИХ ИНТРУЗИЙ ГАББРО-ДИОРИТ-ПЛАГИОГРАНИТНОГО СОСТАВА В СОФИЕВСКОЙ ЗЕЛЕНОКАМЕННОЙ СТРУКТУРЕ

Г. В. Артеменко

Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н. П. Семененко НАН Украины,
пр. акад. Палладина 34, 03142 Киев, Украина; regulgeo@gmail.com

Софиевская зеленокаменная структура отличается от других зеленокаменных структур (ЗС) Среднеприднепровского мегаблока присутствием большого количества интрузий габброидов, диоритов, плагиогранитов и трондьемитов (рис. 1). Софиевская ЗС сложена осадочно-вулканогенными породами сурской свиты конкской серии (парагенерации КТ-1, КТ-2, КТ-3) [1]. Интрузии габброидов отнесены к габбро-диабазовой формации, среди которой выделяются две возрастные группы. К габброидам первой интрузивной фазы относят силлы среди вулканогенных пород коматит-толеитовой формации (КТ-1), а также штокообразные тела изометричной формы, достигающие размера до 1-2 км. Они представлены метагаббро и метагаббро-долеритами и рассматриваются как комагматиты с вулканическими породами парагенерации КТ-1. Интрузии габброидов второй интрузивной фазы имеют штокооб-