

<https://doi.org/10.15407/mineraljournal.45.03.070>
УДК 550.42 (477)

М.А. Козар, канд. геол.-мін. наук, старш. наук. співроб.

E-mail: geolog46@ukr.net; <https://orcid.org/0000-0001-9988-4042>

С.Г. Кривдік, д-р геол.-мін. наук, проф., пров. наук. співроб.

E-mail: kryvdik@ukr.net; <https://orcid.org/0000-0002-8356-1115>

Л.Д. Сетая, старш. наук. співроб.

E-mail: lasetaya@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-2996-0289>

О.А. Панова, канд. геол.-мін. наук, зав. відділу

E-mail: olena.panova@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-3813-5125>

Л.І. Проскурка, мол. наук. співроб.

E-mail: igmrproskurko@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0001-5760-2000>

І.А. Швайка, канд. геол. наук, наук. співроб.

E-mail: ishvaika@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0001-9585-4380>

І.Д. Швайка, мол. наук. співроб.

E-mail: igor.d.shvayka@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-1908-6639>

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03142, м. Київ, Україна, просп. Акад. Палладіна, 34

ГЕОХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ САЛТИЧАНСЬКИХ ГРАНІТІВ (ЗАХІДНЕ ПРИАЗОВ'Я) ЗА РЕЗУЛЬТАТАМИ ДОСЛІДЖЕНЬ МЕТОДОМ ICP-MS

Викладено результати досліджень цікавих у металогенічному аспекті салтичанських гранітів, поширених у західній частині Приазовського геоблоку. На фоні навколишніх гранітоїдів салтичанські граніти можна вважати збагаченими на Nb і Ta. Припущено, що з ними генетично пов'язані жильні пегматити і пегматоїдні граніти з мінералами рідкісних металів (Nb, Ta, REE, Y). Уперше наведено результати ICP MS аналізу з визначення повного спектра REE, а також Hf, Ta, Sc та інших подібних елементів. У семи пробах було визначено головні елементи-домішки у породах і мінералах із них (апатит, ільменіт, біотит, титаніт, ортит). Виділено специфічні особливості салтичанських гранітів: наявність ортиту і підвищена кількість титаніту, які є мінералами-концентраторами REE, Th, U та Y. На основі результатів власних досліджень і матеріалів попередників укладено детальну порівняльну характеристику ортиту і титаніту з різних порід. Значна частина REE та Y зосереджена в апатиті й титаніті, а Nb, Ta, Zr, V — в ільменіті та біотиті. Розглянуто геохімічні особливості цих мінералів шляхом зіставлення авторських результатів і літературних даних. Проаналізовано можливі причини деяких розбіжностей. Результати досліджень, викладені у статті, підтверджують ідею щодо наявності генетичного зв'язку салтичанських гранітів і пегматитів Приазов'я з рідкіснометалевою мінералізацією (Nb, Ta, REE, Y).

Ключові слова: салтичанські граніти, геохімія, метод ICP-MS, рідкіснометалева мінералізація.

Цитування: Козар М.А., Кривдік С.Г., Сетая Л.Д., Панова О.А., Проскурка Л.І., Швайка І.А., Швайка І.Д. Геохімічні особливості салтичанських гранітів (Західне Приазов'я) за результатами досліджень методом ICP-MS. *Мінерал. журн.* 2023. 45, № 3. С. 70—81. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.45.03.070>

© Видавець ВД "Академперіодика" НАН України, 2023. Стаття опублікована на умовах відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>)

Вступ. Салтичанські граніти (селища Салтичія, Салтича Могила) з ортитом є головним петротипом гранітоїдів салтичанського комплексу, поширених переважно у західній частині Приазовського мегаблоку. Вони утворюють кілька невеликих штокоподібних тіл серед гнейсів і мігматитів західноприазовської серії та діоритів обіточненського комплексу. Головні з них — Салтичанський (1 км²), Північно-Радолівський (2 км²) і Східно-Радолівський (0,04 км²). Вважається, що до салтичанського комплексу належать і граніти Краснокутського масиву (гранодіорити). Гранітоїди, які відносять до салтичанського комплексу, відомі також у східній частині Приазовського мегаблоку (Піщевий масив) [9].

Для вивчення геохімічних особливостей тільки салтичанських гранітів (околиці селищ Салтичія, Сахно — Могила Салтича) було відібрано сім проб. Розташування пунктів відбору проб наведено у табл. 1.

Відібрані проби досліджено за допомогою методу маспектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-MS) з визначенням головних елементів-домішок як у породах, так і в мінералах із них (апатит, ільменіт, біотит, титаніт, ортит). Ці граніти цікаві у металогенічному аспекті. Є припущення, що з ними генетично пов'язані пегматити з мінералами рідкісних металів (Nb, Ta, REE, Y) — Єлисейське пегматитове поле, Зелена Могила, Салтича Могила [7] і, можливо, пегматити Сорокинської тектонічної зони.

За опублікованими даними [5], вік салтичанських гранітів оцінено в інтервалі 1 900—2 130 млн рр.

Мета роботи — оприлюднення вперше отриманих геохімічних даних за допомогою сучасних методів (ICP-MS) з визначенням головних елементів-домішок (Nb, Ta, Zr, Hf, REE, Y, Sr, Ba, Th, U, Li, Cs, Sn, Sc) у гранітах салтичанського комплексу і мінералах із них.

Методи досліджень — петрографічні дослідження шліфів, виділення концентратів головних акцесорних мінералів (ортит, титаніт, апатит, ільменіт, біотит) і визначення в породах і виділених мінералах головних елементів-домішок методом ICP-MS. Хімічну підготовку проб виконала Л.І. Проскурка; аналітики І.А. Швайка, І.Д. Швайка (Інститут

геохімії, мінералогії та рудоутворення (ІГМР) ім. М.П. Семененка НАН України).

Результати геохімічних досліджень. Досліджені зразки (п'ять проб) салтичанських гранітів представлені середньозернистими масивними двопольовошпатовими породами з біотитом та акцесорними мінералами (апатит, ільменіт, магнетит, циркон), з яких найцікавішим є ортит. Його неодноразово вивчали інші дослідники: в літературі наведено кілька результатів хімічного аналізування цього мінералу [1, 4, 9]. Забігаючи наперед, зауважимо, що ці аналізи доволі суттєво розрізняються між собою. Також було відібрано по одній пробі лейкократового пегматоїдного гранітоїду та пегматиту (табл. 1).

Досліджувані граніти складаються переважно з таких головних мінералів, %: мікроклін-мікропертит (40—50), плагіоклаз (35—40), кварц (20—25) і біотит (5—8). Окрім того, вони характеризуються підвищеною кількістю титаніту (1—2 %). З названих вище акцесорних мінералів ортит спостерігається не у всіх шліфах (але наявний у протолочних пробах). Також відмічено флюорит і турмалін [9]. За опублікованими результатами хімічного аналізу [2], в гранітах із околиць селищ Салтичія і Сахно K₂O завжди переважає над Na₂O, а вміст Fe₂O₃ + FeO становить 3,5—5,0 %; часто спостерігається підвищений (як для гранітів) вміст TiO₂ (до 0,60—0,75 %) — табл. 2 [2].

За вмістом SiO₂ та лугів і переважанням K₂O над Na₂O (мікрокліну над плагіоклазом) ці граніти можна віднести до сублужного ряду. Біотит із досліджуваних салтичанських гранітів має підвищений вміст заліза (24,5—24,6 % Fe₂O₃ + FeO), MgO (7—8 %), помірну глиноземистість (15,1—16,2 % Al₂O₃) і підвищену титаністість (0,6—0,8 % TiO₂) [8].

Геохімічні особливості салтичанських гранітів розглянуто у роботах [2, 3, 7], де наведено лише неповні спектри REE, визначені методом ІННА (інструментальна нейтронна активація) і спектральним або хімічним аналізом. У більшості випадків визначено лише вміст Nb, рідше Ta, те саме стосується Zr і Hf.

Результати досліджень методом ICP-MS, викладені у цій статті, показують повний спектр REE і вміст Y. Більшість елементів-домішок визначено одночасно в породах і в

Таблиця 1. Пункти відбору проб із порід Салтичанського масиву

Table 1. Sampling points from rocks of the Saltychian massif

Номер проби	Місце відбору	Координати		Порода
		Широта	Довгота	
1/192	2 км на захід від с. Сахно	47°06'33" п. ш.	36°26'22" сх. д.	Граніт середньозернистий (с/з), світло-сірий біотитовий
2/193	Відслонення Салтичанського масиву	47°07'28" п. ш.	36°26'24" сх. д.	Пегматит кварц-польовошпатовий; аз. пад. 240°, кут 0°, m = 0,8 м
3/194	2 км на захід від с. Сахно	47°06'02" п. ш.	36°26'30" сх. д.	Граніт с/з рожевий біотитовий
4/195	Південний кар'єр	47°06'02" п. ш.	36°26'31" сх. д.	Граніт с/з світло-сірий біотитовий
5/196	" "	47°06'04" п. ш.	36°26'36" сх. д.	Граніт с/з біотитовий
6/197	Центральний кар'єр	47°06'16" п. ш.	36°26'28,5" сх. д.	Граніт с/з світло-сірий біотитовий
7/198	" "	47°06'16" п. ш.	36°26'30,5" сх. д.	Пегматоїдний граніт

Таблиця 2. Хімічний склад гранітів салтичанського комплексу, % [2]

Table 2. Chemical composition of the Saltychian complex granites, % [2]

Номер проби	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	H ₂ O ⁻	В. п. п.	Σ	Автор колекції
203-1	67,79	0,50	13,25	2,08	3,10	0,02	0,13	2,69	2,76	5,13	0,28	0,70	0,19	0,73	99,35	В.К. Осадчий
89	67,76	0,75	14,82	1,59	2078	0,06	1,30	1,96	3,04	4,36	0,24	0,00	0,14	0,99	99,79	К.И. Свешников
70-1	68,65	0,40	12,94	1,88	2,44	0,03	0,68	2,64	2,60	5,00	0,39	0,60	0,17	0,96	99,38	В.К. Осадчий
27	68,84	0,48	15,03	1,71	2,01	0,03	0,63	1,68	3,30	5,52	Сл.	0,00	0,32	0,83	100,38	В.А. Цуканов
1	68,85	0,69	14,53	1,37	2,37	0,08	0,12	2,10	3,02	4,83	0,20	0,00	0,30	1,04	99,50	Л.Д. Юрьєв
13	73,95	0,70	11,40	0,00	1,62	0,01	0,62	2,53	3,39	5,30	0,00	0,00	0,00	0,76	100,28	В.А. Цуканов

Таблиця 3. Результати аналізу проб салтичанських гранітів методом ICP-MS, ppm

Table 3. Results of the analysis of Saltychian granites samples by the ICP-MS method, ppm

Хімічний елемент	Номер проби				Хімічний елемент	Номер проби			
	1/192_Gr	3/194_Gr	5/196_Gr	6/197_Gr		1/192_Gr	3/194_Gr	5/196_Gr	6/197_Gr
Sc	3,86	3,69	4,26	3,47	ΣREE	676	668	330	441
Y	26,63	31,91	39,78	29,32	Eu/Eu*	0,40	0,39	0,51	0,40
La	173,76	169,45	96,85	140,81	Th	47,9	45,08	19,06	48,61
Ce	320,28	316,26	194,97	278,47	U	1,17	1,21	1,32	1,23
Pr	35,62	33,92	21,42	30,39	Rb	230,74	217,71	203,98	202,31
Nd	111,61	111,04	76,69	98,51	Sr	260,43	227,97	265,68	212,35
Sm	14,94	14,5	12,96	13,79	Ba	2231,95	1903,69	2194,84	1659,32
Eu	1,42	1,45	1,39	1,29	Zr	558,69	550,94	548,28	544,92
Gd	7,95	8,72	8,84	7,59	Nb	23,62	22,44	36,14	19,55
Tb	1,07	1,07	1,19	1,04	Hf	27,01	24,79	27,96	27,72
Dy	4,57	5,21	6,34	4,58	Ta	1,94	1,85	2,63	1,71
Ho	0,76	0,91	1,08	0,86	Li	34,47	—	28,45	—
Er	1,91	2,23	2,8	2,06	V	38,01	—	47,37	—
Tm	0,24	0,28	0,35	0,35	Cs	2,74	—	1,27	—
Yb	1,47	1,62	2,35	1,63	Sn	2,35	—	2,79	—
Lu	0,21	0,24	0,34	0,23					

мінералах із них (ортит, титаніт, апатит, ільменіт, біотит).

Визначений нами вміст *REE* у досліджуваних гранітах становить 330—676 ppm (у двох пробах 668 і 676 ppm) — табл. 3. Різко переважають *LREE* (Ce, La і Nd > 90 %), вміст Y невисокий — 27—40 ppm. Хондрит-нормовані спектри *REE* сильно диференційовані з крутим нахилом лінії розподілу від La до Lu. У гранітах визначено помірні негативні Eu-аномалії, практично однакові в чотирьох пробах (Eu/Eu* 0,39—0,40).

Зауважимо, що із раніше опублікованих двох неповних спектрів *REE* [3] тільки в одному вказано вміст Eu і Tb (в іншому тільки Eu), за яким відмінне від нашого значення Eu/Eu* становить 0,759. Очевидно, це свідчить про неточність опублікованих визначень Eu і Tb (Gd не визначали).

Радіоактивні елементи, особливо Th, через наявність ортиту очікувано мають підвищену концентрацію — 19—49 ppm, хоча вміст U доволі низький (1,2—1,3 ppm). Досить високою виявилась і концентрація Zr (545—559 ppm), хоча циркону в породі мало. Вміст Hf (25—28 ppm) позитивно корелює з вмістом Zr. Те ж саме можна сказати і про Nb (20—36 ppm) і Ta (1,7—2,6 ppm), вміст яких підвищений або на рівні кларку для кислих порід (20 ppm, Nb). Опубліковані результати і часто недостовірні визначення концентрації Nb і Ta у салтичанських та інших гранітах УЩ ми розглянули раніше [6].

Так, у роботах [2, 3] наведено вміст Nb у салтичанських гранітах в межах 10—40 ppm, а у роботі [7, с. 107] — значно вищий (46—114 ppm). У тій же роботі [7, с. 110] наведено вміст Nb₂O₅ і Ta₂O₅ у головних мінералах-концентраторах цих елементів — титаніті, ільменіті, ортиті, біотиті та їхній вміст у гранітах. Виходячи з цих даних, ми спробували розрахувати баланс Nb і Ta в салтичанських гранітах і отримали вміст Nb лише 37 ppm, тобто близький до отриманих нами і наведених у роботах [2, 3] результатів.

Хоча вміст Nb у межах 20—36 ppm визначено на рівні або дещо вище кларку для кислих порід, у переважній більшості гранітів Українського щита (УЩ) концентрація Nb рідко досягає 20 ppm (частіше близько 10 ppm), що ми докладно розглянули раніше

[6]. Лише в анорогенних і рідкіснометалевих гранітах (кам'яномогильських, пержанських, коростенських, корсунь-новомиргородських, руськополянських) визначено дещо або значно вищий за кларк вміст Nb і Ta. Тобто, якщо брати до уваги високий вміст *REE* разом із підвищеним вмістом Nb, то салтичанські граніти подібні до анорогенних типу рапаківі або рідкіснометалевих. Проте, як зазначено вище, в них не така висока (хоча і підвищена) залізистість біотиту, як у гранітах анорогенного типу.

Про деяку спорідненість салтичанських гранітів з анорогенними і рідкіснометалеви-ми може свідчити також підвищений вміст Rb (202—230 ppm). Однак у салтичанських гранітах значно вищий, ніж у типових анорогенних і рідкіснометалевих гранітах, вміст Sr (212—266 ppm), й особливо Ba (1659—2232 ppm).

Щодо інших елементів-домішок, вміст яких доволі низький (Sc, Sn, Li, Cs, V), салтичанські граніти не мають якихось специфічних особливостей, порівняно з іншими типами гранітоїдів Приазов'я зокрема і УЩ загалом.

Геохімічні особливості мінералів. *Ортит*, як зазначено вище, є найцікавішим акцесорним мінералом салтичанських гранітів. Це один із головних концентраторів *REE* церієвої підгрупи. У наших зразках розмір зерен ортиту не перевищує 3 мм завдовжки (0,5—0,7 мм у перетині), частіше — 0,5—1,5 мм, тоді як в жилах аплітів і пегматитів, які залягають серед діоритів, тоналітів та ортитових гранітів, є кристали ортиту розміром до 1,5×5,0 см [9]. У штуфах ортит смолистий-чорний з яскравим скляним блиском. Вміст його в салтичанських гранітах змінюється, за даними різних авторів, від 0,034 [9], до 0,19 % [7]. Останнє значення видається достовірнішим.

Ортит утворює видовжені товстотаблитчасті кристалики або зерна неправильної форми. У тонких сколах і шліфах мінерал украй неоднорідний. Звичайно він метаміктний із мінливим забарвленням — частіше бурувато-жовтий (напівпрозорий), ділянками бурувато-червонуватий, рідше зеленуватий. У деяких кристалах проявлена зональна будова.

Досліджувані зерна переважно оптично ізотропні з низьким двозаломленням, хоча В.О. Цуканов визначав слабо виражений плеохроїзм. Проте в таких метаміктних ортитах трапляються розетко- або пучкоподібні зростки дрібних мінералів типу слюдки з доволі високим двозаломленням.

У більших кристалах ортиту іноді наявні ділянки (включення або релікти) безбарвного в шліфах мінералу з високим рельєфом, ізотропного (або з ледь помітною анізотропією), які нагадують бритоліт. Включення (релікти) бритоліту характерні для ортитів Анадольського родовища [10]. Звичайно неоднорідність ортиту та включення в ньому потребують додаткових досліджень.

Неоднорідністю внутрішньої будови ортиту можна пояснити значні розбіжності у результатах хімічного аналізу цього мінералу із салтичанських гранітів, наведених у літературі [1, 4] (ортити в аплітах і пегматитах за хімізмом дещо відрізняються від ортитів у гранітах).

В.О. Цуканов [9] зазначав, що ортитам із салтичанських гранітів властивий підвищений вміст заліза і понижений алюмінію (порівняно з ортитами із пегматитів). Проте у працях [1, 4] з чотирьох хімічних аналізів ортитів два дійсно мають понижений вміст Al_2O_3 (9,2, а в одному навіть 1,68 %); високий $FeO + Fe_2O_3$ — 35 і 31 %, відповідно, тоді як в інших двох вміст Al_2O_3 становить 15,07 і 17,91 %; оксидів заліза — 16 і 23 %. Тобто останні два аналізи ортиту з салтичанських гранітів подібні до таких із пегматитів, які залягають серед ортитових гранітів.

Зараз важко пояснити ці відмінності результатів аналізів ортиту з салтичанських гранітів у різних дослідників (до того ж отриманих у різний час). Можна припустити, що, враховуючи визначену у шліфах неоднорідну будову ортиту, різні дослідники наводили результати хімічного аналізу різних за фізичними властивостями концентратів цього мінералу (власне уламків його неоднорідних кристалів), виділених різними методами.

Таблиця 4. Вміст елементів-домішок в ортиті із салтичанських гранітів, ppm

Table 4. The content of impurity elements in orthite from the Saltychian granites, ppm

Хімічний елемент	Номер проби				
	3/194_Ort	4/195_Ort	4/195_Ort-2	5/196_Ort	5/196_Ort-2
Sc	68,98	128,96	130,07	91,44	93,73
Y	1953,87	599,29	610,25	664,99	619,01
La	34288,2	43531,44	43744,36	33369,67	31202,8
Ce	41699,17	53745,86	59016,52	40630,45	40143,34
Pr	4019,52	5085,11	5375,3	3717,42	3690,97
Nd	11575,8	14179,76	14398,99	10444,14	10178,59
Sm	1156,46	1120,29	1197,59	880,87	878,81
Eu	75,97	75,8	78,22	60,55	64,77
Gd	563,29	399,59	419,96	354,28	328,86
Tb	75,87	35,75	41,18	37,15	36,41
Dy	348,94	147,22	155,42	142,75	148,85
Ho	52,67	19,1	17,94	19,32	18,64
Er	140,45	36,39	38,62	47,76	44,68
Tm	17,98	4,34	4,24	4,88	5,22
Yb	98,96	27,38	30,31	26,22	31,91
Lu	12,24	3,86	4,04	3,97	4,02
ΣREE	9413	11841	12453	8974	8678
Eu/Eu*	0,29	0,35	0,34	0,33	0,37
Th	6101,94	7945	7574,51	6320,17	5715,83
U	107,37	99,57	105,88	74,61	71,73
Sr	1370,84	3276,18	2912,34	2048,29	1998,2
Ba	1030,02	1074,00	1125,12	1164,56	1205,3
Nb	1208,25	284,06	275,75	424,33	391,48
Ta	84,47	15,12	14,51	20,17	19,93

У табл. 4 наведено результати визначення елементів-домішок за допомогою методу ICP-MS в концентратах мінералу із трьох проб гранітів.

Два концентрати (пр. 4 і 5) було проаналізовано двічі (повторно), результати отримані практично однакові. Концентрати подібні і за вмістом більшості елементів, а розрізняються за вмістом суми REE — 11,84—12,45 (13,86—14,58 % REE₂O₃) і 8,67—8,97 (10,16—10,51 % REE₂O₃) відповідно, тоді як концентрат ортиту з пр. 3, маючи майже таку ж суму REE 9,41 % (11,02 % REE₂O₃), характеризується значно вищим вмістом Y (1954 ppm проти 599—665 ppm) та Nb — 1208 проти 275—424 ppm у пр. 4 і 5 відповідно. У пр. 3 дещо менший вміст Sr, порівняно з пр. 4 і 5

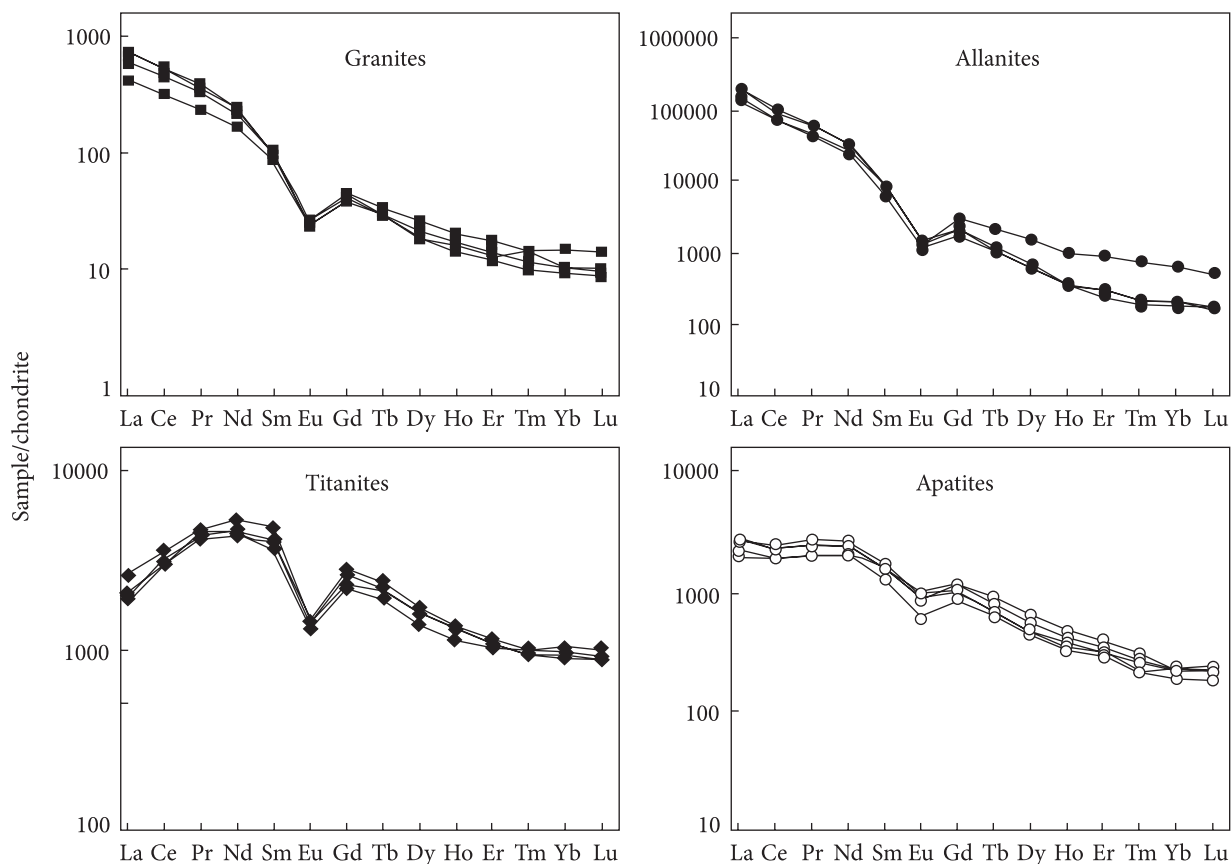
(1370 і 1998—3276 ppm відповідно), і значно вища концентрація важких лантаноїдів (Tb—Lu).

На цьому етапі досліджень неможливо однозначно інтерпретувати ці розбіжності між результатами аналізування пр. 3, 4 і 5. Можливо, ці ортити мають різний хімічний склад, що можна перевірити спеціальними мікрзондовими дослідженнями. Зауважимо, що концентрати виділено в лабораторії ІГМР НАН України за одною методикою (у важких рідинах і магнітною сепарацією). Можна лише стверджувати, що "найчистіший" концентрат було отримано із пр. 4, де сума REE₂O₃ є найвищою — 14,6 %, тобто близькою до такої у наведених у літературі результатах хімічного аналізу ортитів із салтичанських

Таблиця 5. Вміст елементів-домішок у титаніті та апатиті із салтичанських гранітів, ppm

Table 5. The content of impurity elements in titanite and apatite from the Saltychian granites, ppm

Хімічний елемент	Номер проби					
	6/197_Tit	1/192_Ap	3/194_Ap	4/195_Ap	5/196_Ap	6/197_Ap
Sc	41,020	1,67	1,19	1,07	1,4	1,66
Y	2510,56	1167,16	892,3	849,91	952,95	808,79
La	609,32	524,18	653,58	481,02	624,45	647,78
Ce	2855,27	1173,26	1472,62	1169,46	1536,46	1418,59
Pr	550,13	188,91	229,16	187,4	255,44	225,86
Nd	2925,99	965,13	1115,44	924,02	1243,64	1137,52
Sm	837,43	245,43	233,2	190,74	251,09	239,16
Eu	93,94	55,63	50,34	33,97	47,76	54,73
Gd	677,83	237,32	196,33	173,15	233,1	205,05
Tb	94,84	33,04	24,12	22,8	28,99	24,46
Dy	516,55	159,85	108,36	112,8	136,87	113,81
Ho	90,040	25,88	17,86	19,01	23,05	20,43
Er	225,72	63,53	46,05	49,09	55,17	51,45
Tm	28,63	7,33	5,23	6,35	6,76	5,21
Yb	168,19	36,51	29,72	35,78	38,68	36,35
Lu	18,44	5,34	4,53	5,41	5,67	5,41
ΣREE	9692,00	3721,00	4152,00	3411,00	4487,00	4144,00
Eu/Eu*	0,38	0,70	0,57	0,57	0,60	0,76
Th	305,29	42,76	51,74	25,82	36,32	68,04
U	76,52	17,24	15,42	10,91	15,96	13,65
Rb	3,66	—	—	—	—	—
Sr	35,96	450,53	527,33	435,58	489,54	520,72
Ba	81,37	217,45	114,88	453,05	85,92	105,14
Zr	4325,67	—	—	—	—	—
Nb	2470,43	1,21	1,71	1,1	2,08	2,18
Hf	110,87	—	—	—	—	—
Ta	219,63	0,04	0,07	0,03	0,12	0,19
Cs	0,05	—	—	—	—	—
Pb	187,65	—	—	—	—	—



Спектри розподілу *REE* (нормовані за хондритом) у салтичанських гранітах і мінералах із них (табл. 3—5)
Chondrite normalized *REE* patterns in Saltychian granite and their minerals (Tables 3—5)

гранітів — 15,6—19,0 %. Ми припускаємо можливість існування різної концентрації *REE* у різних зернах, враховуючи згадану вище їхню неоднорідність, хоча перевірити достовірну кількість зерен мінералу з мінливим складом (та аморфністю) нині практично неможливо. Можна вважати, що "найчистішими" є концентрати з вмістом *REE*, властивим типовим ортитам (в нашому випадку максимальним).

У всіх трьох концентратах визначено майже однаковий вміст Th — 0,6—0,8 % і близький U — 72—107 ppm.

Як це властиво більшості ортитів із гранітів, у досліджених зразках різко переважають *LREE*, які складають понад 90 %, серед них найбільше Ce. Розраховані від'ємні Eu-аномалії глибші, ніж у вмісних гранітах (Eu/Eu* 0,29—0,37, частіше 0,33) (див. табл. 2).

Титаніт — найпоширеніший акцесорний мінерал салтичанських гранітів, вміст якого досягає 1,3 % [7]. Мінерал утворює доволі

великі кристали (до 3—6 мм), іноді трапляються зростання з біотитом, а інколи він містить включення циркону. Власне високим вмістом титаніту і частково ільменіту зумовлений підвищений вміст титану в гранітах (див. табл. 2). Титаніт характеризується властивим для цього мінералу підвищеним вмістом *REE* (0,64—0,96 %), Y (0,21—0,25 %), серед яких значну роль відіграють *HREE* (табл. 5).

Було проаналізовано чотири концентрати титаніту з домішкою циркону, а також один концентрат (мікронаважка), відібраний під бінокуляр (пр. 6/197). Результати аналізу останнього наведено в табл. 5.

Титаніту властиві помірні значення від'ємних Eu-аномалій (Eu/Eu* — 0,38—0,46, в одній пробі — 0,26). Вміст Nb (1661—2470 ppm) і Ta (220—287 ppm), дещо вищий, ніж наведено в роботі [7], але близький до даних [3] (0,27—0,37 % Nb). Титаніт, виходячи з його вмісту та концентрації у ньому Nb і Ta, є го-

ловним мінералом-концентратором цих елементів у салтичанських гранітах. Також у концентратах титаніту виявлено підвищений (порівняно з іншими мінералами гранітів) вміст Sn (152—237 ppm), загалом це відома геохімічна особливість цього мінералу.

Попри досить широкий інтервал коливання вмісту Zr в концентратах титаніту з домішками циркону, концентрація решти елементів-домішок (особливо REE) змінюється в незначних межах, тому на рисунку наведено спектри розподілу REE у всіх проаналізованих концентратах цього мінералу. Слід зазначити, що в монографії [3] вказано вміст Zr в титанітах із салтичанських гранітів (результати РФА) у межах 114—1287 ppm, а за нашими результатами він становить 4326, а Hf — 111 ppm, тобто значно вище від опублікованого.

Окрім того, в деяких титанітах вміст Zr може бути значно вищим. Так, наприклад, у деяких зернах титаніту з малінітів Покрово-Кириївського масиву вміст ZrO_2 становить 2,22 % (результати мікрозондових досліджень В.В. Шаригіна, у титаніті із лужних порід, карбонатитів і пегматитів, вміст Zr_2O досягає 9,8 % [11]). Це означає, що титаніт із салтичанських гранітів заслуговує на детальніші мікрозондові дослідження.

Апатит є характерним мінералом більшості гранітоїдів нормального (за лужністю) ряду. У салтичанських гранітах його кількість, судячи з вмісту P_2O_5 , незначна і частіше не перевищує 0,5 %, хоча він наявний у всіх типах порід. Апатитові концентрати виділено із п'яти проб гранітів, де він утворює дрібні (частки міліметра) короткопризматичні кристали, розсіяні у всій породі як

Таблиця 6. Вміст елементів-домішок в ільменіті із салтичанських гранітів, ppm

Table 6. Content of impurity elements in ilmenite from Saltychian granites, ppm

Хімічний елемент	Номер проби					
	1/192_Ilms	3/194_Ilms	4/195_Ilms	5/196_Ilms	6/197_Ilms	7/198_Ilms
Sc	27,63	31,31	27,78	30,32	26,84	52,06
Zr	420,91	268,06	610,9	152,46	507	137,5
Nb	919,38	825,74	937,94	774,17	700,66	1481,83
Ta	36,06	17,74	37,98	13,42	8,63	64,57
Li	—	—	15,22	28,07	—	34,34
V	232,96	240,942	300,58	284,986	235,08	371,34
Cs	—	—	0,11	0,41	—	1,56
Sn	—	—	8,17	19,53	—	31,85

Таблиця 7. Вміст елементів-домішок у біотиті із салтичанських гранітів, ppm

Table 7. The content of impurity elements in biotite from the Saltychian granites, ppm

Хімічний елемент	Номер проби						
	1/192_Bt	2/193_Bt	3/194_Bt	4/195_Bt	5/196_Bt	6/197_Bt	7/198_Bt
Sc	18,62	25,03	19,34	18,1	18,35	17,42	17,94
Rb	907,5	877,12	874,69	807,38	904,64	875,73	905,5
Ba	—	—	2825,47	2489,71	—	2422,6	—
Zr	35,27	30,35	157,57	67,07	91,56	198,04	12,37
Nb	66,64	136,66	69,8	44,71	55,01	54,75	90,32
Ta	2,36	4,78	2,49	1,52	1,82	2,81	5,05
Li	287,36	350,33	301,63	218,8	203,21	230,99	267,24
V	240,25	194,77	212,65	245,39	244,23	196,75	197,25
Cs	24,62	61,41	7,15	8,38	8,96	7,37	28,39
Sn	—	—	9,67	7,38	—	9,44	—

включення у породоутворювальних мінералах або в інтерстиціях останніх.

Хоча апатит належить до мінералів-концентраторів *REE* і *Y*, вміст *REE* у ньому в рази менший (0,34—0,41 %), ніж у титаніті (0,64—0,79 %). До того ж за вмістом апатит також значно поступається титаніту — на дві третини або половину.

Апатит, як відомо, може концентрувати як *LREE* (частіше), так і *HREE* та *Y*. В апатиті із салтичанських гранітів переважають *LREE*, хоча суттєву роль відіграє *Y* і підпорядковану — *HREE* (табл. 5). Вміст *Y* в апатиті значно вищий, ніж *La*, наближається до такого *Nd* і менший за *Се*. Окрім того, апатити, як і титаніти (а тим більше ортити), характеризуються підвищеним вмістом *Th* і *U*. Виняток (хоча не особливо показовий) становить апатит з граніту пр. 1, де вміст *Y* практично такий же, як і *Се*, і трохи вищий за вміст *Nd* (в інших апатитах *Nd* > *Y*).

У хондрит-нормованих спектрах *REE* апатитів від'ємна *Eu*-аномалія значно менша (0,57—0,83, частіше 0,70—0,76), ніж у досліджуваних титанітах (0,26—0,46, частіше — 0,41—0,46) та ортитах (0,29—0,37, частіше 0,33—0,34). Тобто в *REE*-вмісних мінералах салтичанських гранітів часто спостерігається збільшення концентрації *REE* із поглибленням від'ємної *Eu*-аномалії. Подібна особливість проявляється і в гранітах. Це дуже характерно для лужних і сублужних гранітоїдів, в яких звичайно зростає вміст *REE* та *Y*.

Цікавою є також дещо неочікувана геохімічна особливість апатитів — у них виявилось в кілька разів менше *Sr*, ніж в ортитах (див. табл. 4). Принагідно зауважимо, що в природі трапляються як суттєво стронцієві апатити, так і стронцієві епідоти (група ортит — *REE*-вмісний епідот — епідот). Очевидно, в процесі формування салтичанських гранітів існували сприятливіші умови для ізоморфного входження *Sr* в ортити, порівняно з апатитами. Зазначимо також, що в апатитах і вмісних гранітоїдах зі збільшенням ступеня диференціації понижуються вміст *Sr*. Можливо, деякі аналогічні особливості проявляються в салтичанських гранітах — більш ранній і менш лужний (глиноземистий) ортит активніше концентрує *Sr*, ніж пізніший апатит.

Ільменіт — акцесорний мінерал всіх різновидів досліджуваних гранітів, але його значно менше (в кілька разів), ніж іншого титанату (титаніту) — 0,25 %, за даними [7]. Виділено і проаналізовано концентрати ільменіту із семи проб (зокрема з пегматоїдного граніту і пегматиту). В ільменіті визначено лише властиві для цього мінералу елементи-домішки: *Sc*, *Nb*, *Ta*, *Zr*, *V*. Найцікавішим вважаємо підвищений вміст *Nb* (826—1 482 ppm) і *Ta* (до 65 ppm) — табл. 6.

Найвищий вміст *Nb* (1 482 ppm) містить ільменіт з пегматоїдного граніту (пр. 7), де підвищений і вміст *Zr*, як властиво цьому мінералу. Проте в ільменіті зафіксовано загальом низький (як для титанового мінералу) вміст *V*.

Зауважимо, що у вивчених нами ільменітах вміст *Nb* і *Ta* дещо менший, ніж у наведених в літературі [7] результатах аналізування цього мінералу (0,997 % Nb_2O_5 і 0,0295 % Ta_2O_5). Як зазначено вище, у досліджених нами титанітах — навпаки, порівняно з цими ж літературними даними, — більше *Nb* і *Ta*.

Біотит. За опублікованими даними [7], цей мінерал є одним із концентраторів багатьох рідкісних металів (*Nb*, *Ta*, *Rb*, *Li*, *Ba* і *V*), на біотит припадає до 45 % *Nb* і 29,76 % *Ta* в салтичанських гранітах. Проте, враховуючи високий вміст (13,5 %) біотиту в породах, такий висновок не підтверджено результатами наших досліджень.

Ми виділили і проаналізували концентрати біотиту з усіх семи проб гранітоїдів, включаючи пегматит і пегматоїдний граніт. Зауважимо, що біотити гранітоїдів та інших порід часто містять дрібні включення акцесорних мінералів (apatит, циркон, ільменіт, титаніт, монацит тощо), яких важко або неможливо позбутись у процесі отримання концентратів біотиту різними методами, що, очевидно, і пояснює високий вміст цих елементів у проаналізованих концентратах.

Концентрація головних елементів-домішок (*Rb*, *Li*, *V*, *Cs*, *Sc*, *Ba*, *Nb* і *Ta*) у наших зразках біотиту помірна або незначна. Найцікавішим у геохімічному аспекті є вміст *Nb* і *Ta*, близький до опублікованих попередніми дослідниками даних (0,0113 % Nb_2O_5 і 0,0018 % Ta_2O_5) [7]. У біотитах із гранітів вміст

Nb становить 44—65, а Ta — 1,5—2,8 ppm, тоді як у біотитах із пегматиту (пр. 2) і пегматоїдних гранітів (пр. 7) концентрація цих елементів значно вища: Nb — 137 і 90 ppm, Ta — 4,8—5,0 ppm відповідно (табл. 7).

Нам видається не зовсім коректним твердження про таку значну роль біотиту в концентруванні Nb і Ta (45 і 29,76 % відповідно) у салтичанських гранітах, як вказано у роботі [7]. Якщо вважати, що вміст біотиту в цих породах близький до 10 % або трохи більше, то внесок цього мінералу у концентрування Nb може становити 5—6 ppm (табл. 1 [7]), тобто загальний баланс Nb від 20 до 30 % — значно менший, ніж опублікований, а вміст Ta ще менший (8—19 %). Якщо ж прийняти завищений, на нашу думку, вміст Nb в салтичанських гранітах (46—114 ppm [7]), то цей баланс буде ще меншим. Отже, головним концентратором Nb і Ta в салтичанських гранітах слід вважати титаніт, який є одним із головних (разом з ортитом) концентраторів REE і Y, а також U і Th.

Висновки. 1. Типові граніти салтичанського комплексу (Салтича Могила) мають підвищену лужність (сублужний ряд), в них калішпат (мікроклін-мікропертит) за вмістом переважає плагіоклаз, а біотит має підвищену залізистість. Граніти характеризуються підвищеною або доволі високою концентрацією REE, Th, U і Nb. Хоча останнього елемента не набагато більше (20—36 ppm) від прийнятого для кислих порід кларка

(20 ppm), проте в переважній більшості гранітів Українського щита вміст Nb значно нижчий і становить 8—15 ppm. Тобто на загальному фоні навколишніх гранітоїдів салтичанські граніти можна вважати збагаченими на Nb і Ta.

2. З цими гранітами асоціюють жильні пегматити та пегматоїдні граніти з підвищеним вмістом Nb.

3. Специфічними особливостями досліджуваних салтичанських гранітів є наявність ортиту і підвищена кількість титаніту, які є головними мінералами-концентраторами REE, Th, U, Y, Nb, Ta. Значна (але не головна) частина REE і Y зосереджена в апатиті, хоча цього мінералу в породах доволі мало. У роботі уперше наведено результати ICP-MS визначення повного спектра REE, а також Hf, Ta, Sc і подібних елементів.

4. Хоча елементи-домішки були визначені тільки в ільменіті і біотиті з пегматиту та пегматоїдного граніту (інші акцесорні мінерали з цих лейкократових порід неможливо було сконцентрувати в достатній кількості для аналізування), проте навіть ці часткові дослідження показали, що в ільменіті та біотиті із пегматиту і пегматоїдного граніту значно більше Nb і Ta, ніж у салтичанських гранітах. Таким чином, можна погодитись із поглядами щодо наявності генетичного зв'язку салтичанських гранітів і пегматитів Приазов'я з рідкіснометалевою мінералізацією (Nb, Ta, REE, Y).

ЛІТЕРАТУРА

1. Бельський В.М., Кульчицька Г.О., Возняк Д.К., Гречановська О.Є. Хімічний склад аланіту як індикатор флюїдного режиму формування Анадольської "дайки" (Приазовський мегаблок Українського щита). *Мінерал. журн.* 2013. 31, № 1. С. 50—59.
2. Гранитоиды Украинского щита. Петрохимия, геохимия, рудоносность. Справочник. Отв. ред. Н.П. Щербак. Киев: Наук. думка, 1993. 232 с.
3. Есипчук К.Е. П охімія Nb і Ta в магматичних породах Українського щита. *Геохімія та рудоутворення*. 2020. Вип. 41. С. 12—31. <https://doi.org/10.15407/gof.2020.41.012>
4. Редкие элементы Украинского щита. Отв. ред. И.П. Щербань. Киев: Наук. думка, 1986. 254 с.
5. Усенко И.С., Щербаков И.Б., Заяц А.П. Биотиты докембрия. Киев: Наук. думка, 1972. 207 с.
6. Цуканов В.А. Петрология раннедокембрийских гранитоидов Приазовья. Киев: Наук. думка, 1977. 164 с.
7. Шеремет Е.М., Кривдик С.Г., Стрекозов С.Н. Перспективы обнаружения месторождений редкоземельного оруденения нового типа в Приазовье Украинского щита. Харьков: Мезина В.В., 2017. 244 с.
8. Liferovich R.P., Mitchell R.H. Composition and paragenesis of Na-, Nb-, and Zr-bearing titanite from Khibina, Russia, and crystal-structure data for synthetic analogues. *Canad. Mineral.* 2005. 43(2). P. 795—812. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.43.2.795>
9. Цуканов В.А. Петрология раннедокембрийских гранитоидов Приазовья. Киев: Наук. думка, 1977. 164 с.

10. Шеремет Е.М., Кривдик С.Г., Стрекозов С.Н. Перспективы обнаружения месторождений редкоземельного оруденения нового типа в Приазовье Украинского щита. Харьков: Мезина В.В., 2017. 244 с.
11. Liferovich R.P., Mitchell R.H. Composition and paragenesis of Na-, Nb-, and Zr-bearing titanite from Khibina, Russia, and crystal-structure data for synthetic analogues. *Canad. Mineral.* 2005. **43**(2). P. 795—812. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.43.2.795>

Надійшла 07.04.2023

REFERENCES

1. Belskyi, V.M., Kulchytska, H.O., Voznyak, D.K. and Grechanovska, O.Ye. (2013), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 31, No. 3, Kyiv, UA, pp. 50-59 [in Ukrainian].
2. Shcherbak, N.P. (red.) (1993), *Granitoidy Ukrainskoho Shchyta. Petrokhimiya, geokhimiia, rudonosnost. Spravochnik*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 232 p. [in Russian].
3. Esypchuk, K.E. (1988), *Petroloho-geokhimicheskie osnovy formatsionnoho analiza hranitoidov dokembriya*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 264 p. [in Russian].
4. Ivantyshyn, M.M. (1960), *Aktsesorni ridkisni mineraly ta rozsiiani elementy v hranitakh i pehmatyтах Ukrainskoho krystalichnoho Shchyta*, Vyd. AN URSR, Kyiv, UA, 244 p. [in Ukrainian].
5. Shcherbak, N.P., Zlobenko, V.H., Zhukov, H.V., Kotlovskaiia, F.I., Polevaia, N.I., Komlev, L.V., Kovalenko, N.K., Nosok, H.M. and Pochtarenko, V.I. (1978), *Katalog izotopnykh dat porod Ukrainskoho Shchyta*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 224 p. [in Russian].
6. Kryvdik, S.G. and Dubyna, O.V. (2020), *Geokhim. ta rudoutvorennia*, Vol. 41, Kyiv, UA, pp. 12-31 [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.15407/gof.2020.41.012>
7. Shcherban, I.P. (red.) (1986), *Redkie elementy Ukrainskoho shchyta*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 254 p. [in Russian].
8. Usenko, I.S., Shcherbakov, I.B. and Zaiats, A.P. (1972), *Biotity dokembriia*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 207 p. [in Russian].
9. Tsukanov, V.A. (1977), *Petrologiia rannedokembriyskikh granitoidov Priazoviia*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 164 p. [in Russian].
10. Sheremet, E.M., Kryvdik, S.G. and Strekozov, S.N. (2017), *Prospects of finding out the deposits of rare-earth of new type ores in Azov area of the Ukrainian Shield*, FLP Mezina, V.V. publ., Kharkov, UA, 244 p. [in Russian].
11. Liferovich, R.P. and Mitchell, R.H. (2005), *Canad. Mineral.*, Vol. **43**(2), pp. 795-812. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.43.2.795>

Received 07.04.2023

M.A. Kozar, PhD (Geology, Mineralogy), Senior Researcher

E-mail: geolog46@ukr.net; <https://orcid.org/0000-0001-9988-4042>

S.G. Kryvdik, DrSc (Geology, Mineralogy), Prof.

E-mail: kryvdik@ukr.net; <https://orcid.org/0000-0002-8356-1115>

L.D. Sietaia, Senior Researcher

E-mail: lasetaya@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-2996-0289>

O.A. Panova, PhD (Geology, Mineralogy), Head of Department

E-mail: olena.panova@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-3813-5125>

L.I. Proskurka, Junior Researcher

E-mail: igmrproskurko@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0001-5760-2000>

I.A. Shvaika, PhD (Geology), Researcher

E-mail: ishvaika@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0001-9585-4380>

I.D. Shvaika, Junior Researcher

E-mail: igor.d.shvayka@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-1908-6639>

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine

34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142

GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF THE SALTCHIAN GRANITES (WESTERN AZOV AREA) ACCORDING TO THE ICP-MS RESEARCH RESULTS

The ICP-MS research results of the interesting from a metallogenic point of view Saltychian granites of the Azov geoblock western part are presented. Compared to the surrounding granitoids, the Saltychian granites can be enriched in Nb and Ta. It is assumed that vein pegmatites and pegmatoid granites with minerals of rare metals (Nb,

Ta, REE, Y) are genetically related to them. For the first time, the results of ICP-MS analysis for the determination of the full REE spectrum as well as elements, such as Hf, Ta, Sc, etc., are presented. The main impurity elements in rocks and minerals from them (apatite, ilmenite, biotite, titanite, orthite) were determined in seven samples. Such specific features of the Saltychian granites as the presence of orthite and an increased amount of titanite, are highlighted. These are the main concentrator minerals of REE, Th, U, and Y. Based on the results of our research and the materials of the predecessors, detailed comparative characteristics of orthite and titanite in various rocks are provided. A significant part of REE and Y is concentrated in apatite and titanite, and Nb, Ta, Zr, V — in ilmenite and biotite. The geochemical features of these minerals are considered by comparing the author's results and literature data. Possible reasons for some discrepancies are analyzed. The research results presented in the article confirm the current ideas postulating the genetic connection of Saltychian granites and pegmatites of the Azov with rare metal mineralization (Nb, Ta, REE, Y).

Keywords: Saltychian granites, geochemistry, ICP-MS research, rare metal mineralization.