

они же часто контролируют положение участков с пышной растительностью. Эти же структуры имели важное значение при метасоматической переработке гранитов и формировании повышенных концентраций редких и радиоактивных элементов [4,5,7].

### Библиографический список

1. Алехин В.И. Проницаемость и неотектоническая активность разломов Приазовского блока УЩ в связи с оценкой их рудоносности // Наукові праці ДонНТУ: Серія гірничо-геологічна. Вип.32. — Донецьк, ДонНТУ, 2001. — С. 38–44.
2. О новом методе структурно-геодинамических исследований / Б.С.Панов, Ю.С.Рябоштан, У.П.Тахтамиров, В.И.Алехин // Советская геология, 1984. — № 1. — С. 66–75.
3. Панов Б.С., Тахтамиров Е.П. Новое в геолого-геофизических исследованиях // Изв. вузов, Геология и разведка, 1993. — № 3. — С. 57–58.
4. О трещинной тектонике гранитного массива Каменные Могилы / В.А.Корчемагин, Н.В.Бутурлинов, В.И.Купенко, Н.Н.Шаталов // Геологический журнал, 1982. — № 1. — Т 42. — С. 109–113.
5. Шаталов Н.Н. К вопросу об использовании результатов дешифрирования космо- и аэрофотоснимков при изучении особенностей геологического строения Восточного Приазовья // Геологический журнал, 1982. — № 1. — Т 42. — С. 68–76.
6. Шаталов Н.Н. Дайки Приазовья. — Киев: Наук. думка, 1986. — 192 с.
7. Шаталов Н.Н., Сиренко В.А. Роль неотектонически активных разрывных нарушений в размещении индикаторной растительности в пределах массива «Каменные Могилы» (Приазовье) // Труды филиала Украинского степного природного заповедника «Каменные Могилы». — Киев: Фитосоциоцентр, 1998. — С. 27–34.

©Алехин В.И, Тобиаш В.Э., Койнаш П.В., Пристинская М.В., 2002

УДК 550.4:51

ВОЛКОВА Т.П., СМЕРТИН Д.А. (ДонНТУ)

## ПОИСКОВЫЕ ПРЕДПОСЫЛКИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЦИРКОНА

Одним из показателей экономического и научно-технического развития страны является степень использования редких металлов в промышленности. За последние годы редкометальная промышленность наиболее развитых стран опережала по темпам производство остальных металлов, что обусловливалось неуклонным расширением областей применения редких металлов и использования их для совершенствования важнейших технологических процессов. С ростом научно-технического прогресса происходит расширение минерально-сырьевой базы редких металлов, увеличение масштабов их производства и потребления [1]. Наиболее широко применяемым в настоящее время редким элементом является цирконий. Это связано с проблемой разработки новых источников энергии. Одним из решений этой проблемы было создание циркониевой керамики, способной превращать тепловую энергию в электрическую. Уже созданы циркониевые генераторы, которые работают на электростанциях различной мощности для освещения целых городов. Важнейшим преимуществом нового источника электроэнергии является его экологическая чистота, отсутствие нарушений озонового слоя Земли.

Цирконий — четырехвалентный металл, относящийся к редким элементам, несмотря на достаточно высокое среднее содержание земной коре (0,017%). Этот факт объясняется тем, что, во-первых, он редко образует собственные месторождения, а, во-вторых, его трудно выделять из природных минералов. Высокая темпера-

тура плавления ( $1900^{\circ}\text{C}$ ), химическая инертность по отношению к кислотам и расплавам, способность к отражению нейтронов за счет малого сечения их захвата — вот те полезные свойства, которые обусловили широкое применение циркония в промышленности, в основном в виде двуокиси циркония ( $\text{ZrO}_2$ ). Из 35 собственных минералов циркония, представленных цирконосиликатами и оксидами, промышленное значение имеют лишь два: циркон ( $\text{ZrSiO}_4$ ) и бадделеит ( $\text{ZrO}_2$ ). Первый из них содержит 65%  $\text{ZrO}_2$ , второй — 98%. В будущем возможно применение эвдиалита, содержащего всего лишь 13%  $\text{ZrO}_2$  [2]. Циркон является одним из наиболее распространенных минералов циркония. В Приазовье открыто два крупных месторождения циркона — Мазуровское и Азовское и несколько рудопроявлений аналогичного типа. Кроме того, известны россыпи циркона в бассейне реки Мокрые Ялы. В связи с этим представляет интерес изучение условий концентрирования циркона в Приазовье с целью определения поисковых предпосылок формирования его месторождений.

Для решения этого вопроса нами были отобраны данные полуколичественного спектрального анализа проб картировочных скважин лitoхимических поисков в пределах Володарского массива. По ним были получены средние содержания, коэффициенты вариации и парагенетические ассоциации циркония в породах различных фаз Володарского интрузива. Ранее аналогичные исследования были проведены на Азовском комплексном цирконий-редкоземельном месторождении, которое приурочено к наиболее поздней фазе становления этого массива [3]. В дальнейшем проводилось сравнение этих геохимических характеристик, делались выводы о факторах и интенсивности концентрирования циркона в пределах отдельных участков.

Цирконий на ранних стадиях кристаллизации магматических расплавов рассеивается в составе титановых акцессориев и породообразующих минералов, поскольку имеет наиболее близкое геохимическое родство с титаном. В ильмените и рутиле он может концентрироваться до десятых долей процента, в других акцессориях — пирохлоре, колумбите, ксенотиме, настурiane — до первых долей процента [4]. Накопление циркония в процессе кристаллизации гранитной магмы незначительно, в основном, в виде акцессорного циркона — 100 г/т. В основных и ультраосновных породах кристаллизуется бадделеит. В щелочных и ультращелочных породах собственные минералы циркония представлены сложными цирконосиликатами. Максимальное содержание в интрузивных породах наблюдается у циркона в нефелиновых сиенитах (300 г/т), а наиболее низкое — в основных и ультраосновных породах (40 г/т). Вероятная причина повышенного содержания в щелочных породах — способность циркония образовывать сложные щелочно-гидро-фтор-карбонатные комплексы, удерживающие его в жидкой фазе кристаллизующейся магмы [4]. На основании экспериментальных данных установлено, что растворимость циркона в магмах увеличивается с повышением щелочности. Поэтому частичное плавление земной коры, в которой циркон содержится в акцессорных количествах, повышает его содержание в магмах [5]. Это означает, что циркон накапливается в процессах фракционирования и дифференциации вещества. Дополнительным доказательством этому служит значительная концентрация циркона в осадочных породах (песчаниках, конгломератах — 250 г/т. В россыпях циркона она достигает промышленных содержаний — до 70000 г/т [2].

Циркон широко распространен во всех стратиграфических и интрузивных комплексах Приазовского блока [6]. В древних метаморфических толщах он встречается в ассоциации с магнетитом, апатитом, реже сフェнитом и содержания его не пре-

вышают 100 г/т. Эта ассоциация сохраняется и в интрузивном токмакском комплексе эндербитов и чарнокитов. В породах салтычанского комплекса появляется циркон-сфен-ортитовая ассоциация. Если в других комплексах содержание ортита обычно не превышает 10 г/т, то в салтычанских гранитах оно составляет 343 г/т, а циркона – 377 г/т. Для пород анадольского комплекса весьма характерной является монацит-апатит-магнетитовая ассоциация, содержание монацита в гранитах достигает 520 г/т. Породы хлебодаровского, южнокальчикского, октябрьского, волновахско-еланчикского комплексов также содержат циркон в акцессорных содержаниях, меняющихся в широком диапазоне. Первично-магматические ассоциации акцессорных и породообразующих минералов носят достаточно равномерный характер распределения. В метасоматически измененных гранитоидах Приазовья происходит замещение одних минералов другими, появляются новые акцессорные минералы, нехарактерные для первичных пород, такие как флюорит, топаз, бастнезит, колумбит-танталит и др. При этом меняется характер распределения минералов, который становится крайне неравномерным [7]. Это отражается в резком повышении дисперсий и коэффициента вариации содержаний элементов, геохимически подвижных в этих процессах, и может служить признаком эпигенетических преобразований пород.

Циркон особенно интенсивно концентрируется в процессе щелочного метасоматоза. Такая тенденция хорошо выражена в Октябрьском массиве щелочных пород, где в зависимости от степени альбитизации пород увеличивается содержание циркона до 0,5% в околоврудных метасоматитах с дальнейшей концентрацией в Мазуровском месторождении до 1% [8]. Многостадийную концентрацию циркона особенно интересно проследить в породах многофазного Володарского массива, где расположено Азовское комплексное цирконий-редкоземельное месторождение. Особенности строения, геохимического состава пород и руд этого уникального месторождения неоднократно освещалось на страницах журналов [3, 6, 9].

Володарский массив приурочен к юго-восточному отрезку Азово-Днепровского пояса глубинных разломов. Становление массива происходило в позднем протерозое ( $1800 \pm 20$  млн. лет) в течение длительной магматической фазовой дифференциации, результатом которой явились разнообразные породы от основного до субщелочного состава. Границы с вмещающими массив породами тектонические: с востока ограничен разрывами Мало-Янисольской зоны, с юго-запада — Федоровским разломом, с северо-запада — Володарской зоной разломов, на юге граничит с породами центрально-приазовской серии. Площадь массива 170 км<sup>2</sup>. Первая фаза массива представлена расслоенной габбро-сиенитовой интрузией, занимающей около 60% площади Володарского интрузива в юго-восточном секторе [10]. Среднее содержание циркония составляет здесь 200 г/т. Акцессорный циркон распространен в ассоциации с апатитом и магнетитом. Вторая, фаза представлена интрузией щелочнополевошпатовых гастигситовых сиенитов, среднее содержание циркония в которых составляет 300 г/т. Становится более разнообразной акцессорная ассоциация, представленная цирконом, ортитом и пирохлором. Третья фаза представлена интрузией розовых щелочнополевошпатовых гастигситовых граносиенитов и володарских гранитов, которые незакономерно переходят друг в друга. Среднее содержание циркония в них составляет около 370 г/т. В центре массива выделяются три, соединенных между собой, округлых в плане тела гранитов. Диаметр каждого из них около 6 км. По периферии гранитных тел развита оторочка граносиенитов. В центре северного тела гранитов выделяется шток сиенит-пегматитов диаметром 2 км, на-

званный Азовской структурой. Она представляет четвертую фазу пород Володарского интрузива. Для них характерна акцессорная ассоциация циркона, флюорита, бастнезита, ортита. Среднее содержание циркония практически не отличается от предыдущей фазы, составляя 330–1600 г/т [11]. Все это подтверждает факт концентрирования циркона в процессе магматической дифференциации пород Володарского массива. Однако его содержания не достигает промышленного уровня, составляющего более 1%.

Азовское цирконий-редкоземельное месторождение в структурном плане приурочено к экзоконтакту северной интрузии пегматоидных сиенитов [3]. При более детальном картировании установлено, что это интрузивное образование расслоено на лейкократовые и меланократовые слои. В лейкократовых слоях отмечаются, главным образом, кристаллы циркона размером до 0,5 см. В меланократовых слоях локализована циркониевая, бастнезитовая и бритолитовая минерализация. Установлено три генерации циркона. Первые две из них, высокотемпературные кристаллизовались из магматического расплава. Последняя, третья генерация представлена низкотемпературным метасоматическим цирконом [9]. Аналогичные породы выявлены на Панновском участке, расположенном в юго-западном теле граносиенитов [12]. Еще в нескольких скважинах, пробуренных в пределах пород второй и третьей фазы Володарского массива при литохимических поисках обнаружены участки повышенных концентраций. Необходимо выявить отличительные признаки наличия возможного промышленного оруденения на глубине. Для сравнения геохимического образа Азовского месторождения и участков повышенных концентраций циркония ниже приведена таблица средних содержаний, коэффициентов вариации и значимых корреляционных связей циркония с различными элементами. Последняя строка таблицы характеризует кору выветривания Азовского месторождения. Все рассмотренные скважины не превышают глубины 50 метров, пересекая кору выветривания и зону дезинтеграции пород. Поэтому представленные в таблице данные отражают характеристики не рудных тел, а их вторичных ореолов.

С другой стороны, редкие элементы имеют свойство накапливаться в коре выветривания. Известно, что наиболее рентабельными в мире являются экзогенные месторождения (77% мировых запасов). К ним относятся и остаточные месторождения кор выветривания [12]. Как видно из приведенных данных, точки максимальных концентраций располагаются в породах всех четырех фаз. Среднее содержание циркония в породах второй фазы по всем обработанным скважинам составляет 794 г/т, а третьей и четвертой соответственно 481 и 509. Среднее содержание в ореоле Азовского месторождения (скважины 071, 072) значительно ниже большинства других, несмотря на их положение непосредственно над рудной зоной. Это говорит о том, что этот показатель не позволяет однозначно выделять перспективные участки на цирконий.

Рудные тела Азовского месторождения характеризуются средним содержанием 16730 г/т, коэффициентом вариации 121%. Вмещающие породы месторождения – такситовые сиениты имеют значения 12480 г/т и 1425 соответственно. Высокие коэффициенты вариации (>100%) установлены для большинства элементов типоморфного комплекса Азовского месторождения : Be, Nb, Mo, La, Ce, Y, Zn, Cr, Ni. Рудная зона выделялась максимальной неоднородностью распределения рудных элементов, в том числе и циркония [3]. Высокий коэффициент вариации отличает и кору выветривания месторождения (скв. 071,072). Это позволяет считать коэффициент вариа-

ции важной геохимической характеристикой для выявления циркониевых руд не только в первичных породах, но и коре их выветривания. Высокие значения коэффициента вариации установлены практически для всех скважин, расположенных в породах четвертой фазы становления Володарского массива. Значительно меньше они в породах второй и третьей фазы.

**Таблица.** Геохимические характеристики распределения циркония в породах Володарского массива

Фазы становления Володарского массива	Номера скважин	Среднее содержание Zr в породах, г/т	Коэффициент вариации содержаний, %	Корреляционные связи Zr (уровень значимости 0,05)	
				положительные	отрицательные
2	1060	560,00	29,40	Cr, Ni	Ba
2	598-603	1042,65	86,2	Ti,Mn,Nb,Mo,Ce Li,Y,La,Ba	V,Cr,Co,Bi,Cu, Sc
2	604,605	766,67	37,03	Nb,Li,Y,Zn,P,Ge,Cu	Cr
2	787-794	807,41	121,88	Pb,Ti,Mn,Be,Nb,Mo, Y,Zn,Ba,Cu,W,P,Sc, Ag	Cr,Ni
3	1087	356,67	122,36	Pb,Ti, Nb,Mo,Li, Y,W,Ge,Bi,Ba	-
3	579-584	620,69	99,61	Pb,Nb,Mo,Sn,CeY,L a,Ag,Cr,Ba	V
3	539-543	465,38	52,26	Ti,Be,Nb,Y,Ba	-
4	339-343	505,55	123,84	P,Pb,Ti,V,Mo,Zn	Cr,Co,Ni,Ba
4	048	1100,00	49,64	Nb,Ce,Y,La,Ni	P,V
4	054	136,33	74,04	Sn,Y	-
4	080	207,00	84,36	Pb,Ti,Mn,Nb,Sn,Ce, Li,Y,Zn,Ni, Co,Cu	-
4	09	933,33	68,43	Ti,Li,Ag,V,Bi,Ba	Cr
4	089, 091	607,23	56,30	Ti,Nb	Li,Ge
4	0170	342,86	65,43	Ti,Be,Nb,Sn,Y, La,Sc	Li, Ge
4	0121	562,00	172,88	Ti,Mn,Be,Nb,Ce,Y,L a,Sc,Ag,Ba	-
4	071,072	359,00	125,31	Be,Y,W,Ni,Cr	Co

Типоморфная ассоциация элементов, связанных значимой положительной корреляционной связью является важной характеристикой формационной принадлежности и парагенетического типа месторождения. Как показывают данные таблицы (скв. 071,072), она может изменяться в коре выветривания. Большое значение имеют и отрицательные значимые связи, характеризующие элементы выноса. В

большинстве точек сохраняется первичная типоморфная ассоциация редких элементов: Be, Nb, Mo, La, Ce, Y. Это видно по данным большинства скважин. Элементами выноса являются группа сидерофильных элементов — Cr, Ni, Co, V.

При оценке перспективности рудопроявлений большое значение имеет количество совместно концентрирующихся элементов типоморфной ассоциации, связанных значимыми положительными связями. Чем больше число таких элементов в поисковых скважинах, тем вероятнее наличие рудных тел на глубине [13]. Максимальное количество связей наблюдается в скважинах 787-794 и 579-584, характеризующие перспективный Панновский участок.

Подводя итог проведенным исследованиям можно сказать, что среднее содержание циркона в коре выветривания не позволяет однозначно судить о наличии руд на глубине. Гораздо более объективными показателями являются коэффициент вариации и количество элементов, связанных значимыми корреляционными связями. Высокие коэффициенты вариации являются признаком перераспределения элементов в земной коре, что служит одним из важных показателем формирования месторождений [7]. Особенно интенсивно это выражено для руд, подвергнутым метасоматическим преобразованиям. Как было отмечено выше, этот процесс характерен и для месторождений циркона. Количество элементов типоморфной ассоциации характеризует интенсивность процесса рудообразования.

### Библиографический список

1. Новое в развитии минерально-сырьевой базы редких металлов. — М.: ИМГРЭ, 1991. — 256 с.
2. Бойцов В.Е., Пилипенко Г.Н., Соловьев Н.А. Месторождения благородных, радиоактивных и редких металлов. — М.: НИА-Природа, 1999. — 219 с.
3. Волкова Т.П. Особенности первичных ореолов Азовского цирконий-редкоземельного месторождения // Труды ДонГТУ, серия горно-геол., 2000. — Вып.11. — С. 129–132.
4. Минералогия и геохимия редких и радиоактивных металлов. — М.: Энергоатомиздат, 1987. — 359 с.
5. Чайка В.М., Горшкова Е.Б., Казак А.П. Циклоновый метод в осадочной геологии докембрия // Циркон в породах докембрия и фанерозоя. — М.: Наука, 1985. — С. 3–14.
6. Волкова Т.П., Стрекозов С.Н. Минералого-геохимические критерии редкометальной специализации докембрийских комплексов Приазовья // Труды ДонГТУ, серия горно-геол., 2001. — Вып.24. — С. 120–126.
7. Таусон Л.В. Геохимические типы и потенциальная рудоносность гранитоидов. — М.: Наука, 1977. — 279 с.
8. Редкометальные метасоматиты щелочных массивов // Тихоненкова Р.И., Осокин Е.Д., Гонзееев А.А. и др. — М.: Наука, 1967. — 196 с.
9. Мельников В.С., Возняк Д.К., Гречановская Е.Е. и др. Азовское цирконий-редкоземельное месторождение: минералогические и генетические особенности // Минералогический журнал, 2000. — № 1. — С. 42–61.
10. Тарасенко В.С., Кривонос В.П., Жиленко Л.А. Петрология и рудоносность габброидов Южно-Кальчикского массива (Восточное Приазовье) // Геологический журнал, 1989. — № 5. — С. 78–88.
11. Петрология, геохимия и рудоносность интрузивных гранитоидов Украинского щита. — Киев: Наукова думка, 1990. — 235 с.
12. Войновський А.С., Іванчиков В.П., Парфенюк В.О. и др. Новий об'єкт для геологорозвідувальних робіт // Мінеральні ресурси України, 1998. — № 4. — С. 30–31.
13. Овчинников Л.Н. Прогноз рудных месторождений. — М.: Недра, 1992. — 308 с.