

УДК [552.11:553.45] (571.651)

REE МИНЕРАЛИЗАЦИЯ В ЩЕЛОЧНЫХ РИОЛИТАХ ПЕЧАЛЬНИНСКОГО РУДНОГО ПОЛЯ (СЕВЕРО-ВОСТОК РОССИИ)

© 2024 г. А. В. Григорьева^{1*}, член-корреспондент РАН А. В. Волков¹, Н. В. Сидорова¹

Поступило 22.02.2024 г.

После доработки 24.02.2024 г.

Принято к публикации 27.02.2024 г.

Впервые методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) проведены исследования REE минерализации в щелочных риолитах Печальнинского рудного поля (Северо-Восток России) – потенциально больше-объемном источнике HREE. С использованием методов рентгено-спектрального микроанализа (РСМА), и катодолюминесценции (КЛ) показано, что микрокристаллические агрегаты пироксенов и/или амфиболов в щелочных риолитах содержат тончайшую вкрапленность REE выделений (5–7 мкм). С помощью СЭМ было определено, что наиболее крупное из этих выделений представляет собой фосфат церия. В реликтах кристаллов титаномагнетита ЭДС выявлены концентрически-зональные и радиально-лучистые REE выделения. Первые – представлены силикатами, обогащенными Y и REE, а содержание каждого из PЗЭ закономерно изменяется от центра к краю. Радиально-лучистые агрегаты представлены оксидами и/или карбонатами, содержащими REE (преобладают La, Ce и Nd). Полученные результаты могут быть использованы при разработке технологии обогащения.

Ключевые слова: Северо-Восток России, Печальнинское рудное поле, щелочные риолиты, REE минерализация, титаномагнетит, фосфаты REE

DOI: 10.31857/S2686739724060114

Редкоземельные элементы (PЗЭ) в последние годы стали ключевыми для современной промышленности, техники и медицины. Увеличение спроса на эти элементы за последние несколько лет в настоящее время удовлетворяется относительно немногими известными месторождениями, в основном расположенными в КНР, что обусловило риск надежных поставок PЗЭ, и привело к расширению поисков потенциальных альтернативных источников этих востребованных элементов.

Минералогия PЗЭ обусловлена выделением летучих и парофазной активностью в щелочном высококремнистом риолите, играющим ключевую роль в обогащении TPЗЭ и другими редкими элементами (например, Y, Nb, Ta, Be, Li, F, Sn, Rb, Th и U), в концентрациях, экономически выгодных для добычи, что позволяет рассматривать эти вулканические породы, как потенциальные источники этого дефицитного сырья [8]

Важно подчеркнуть, что эти высоко фракционированные риолиты могут преимущественно обогащаться HREE по отношению к LREE в результате либо экстремального фракционирования [9] и/или позднестадийного магматического облагораживания и потенциальной кристаллизации в паровой фазе [10, 7].

В предыдущей публикации [1] было показано, что щелочные риолиты Печальнинского рудного поля содержат потенциально-промышленные концентрации HREE. Установлено равномерное обогащение породы HREE относительно LREE. Сравнительный анализ с известными в мире аналогичными объектами в щелочных вулканах показал, что Печальнинское рудное поле может стать новым, нетрадиционным и большеобъемным источником HREE.

Печальнинское рудное поле располагается в Хурчан-Оротуканской металлогенической зоне [6], в центральной части Магаданской области (рис. 1, врезка) и представляет собой комплексный объект, содержащий редкоземельные, редкие, цветные и благородные металлы.

В современном тектоническом плане Хурчан-Оротуканская зона – это зона глубинного

¹ФГБУН Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, 119017 Москва, Старомонетный пер., 35
*E-mail: grig357@mail.ru

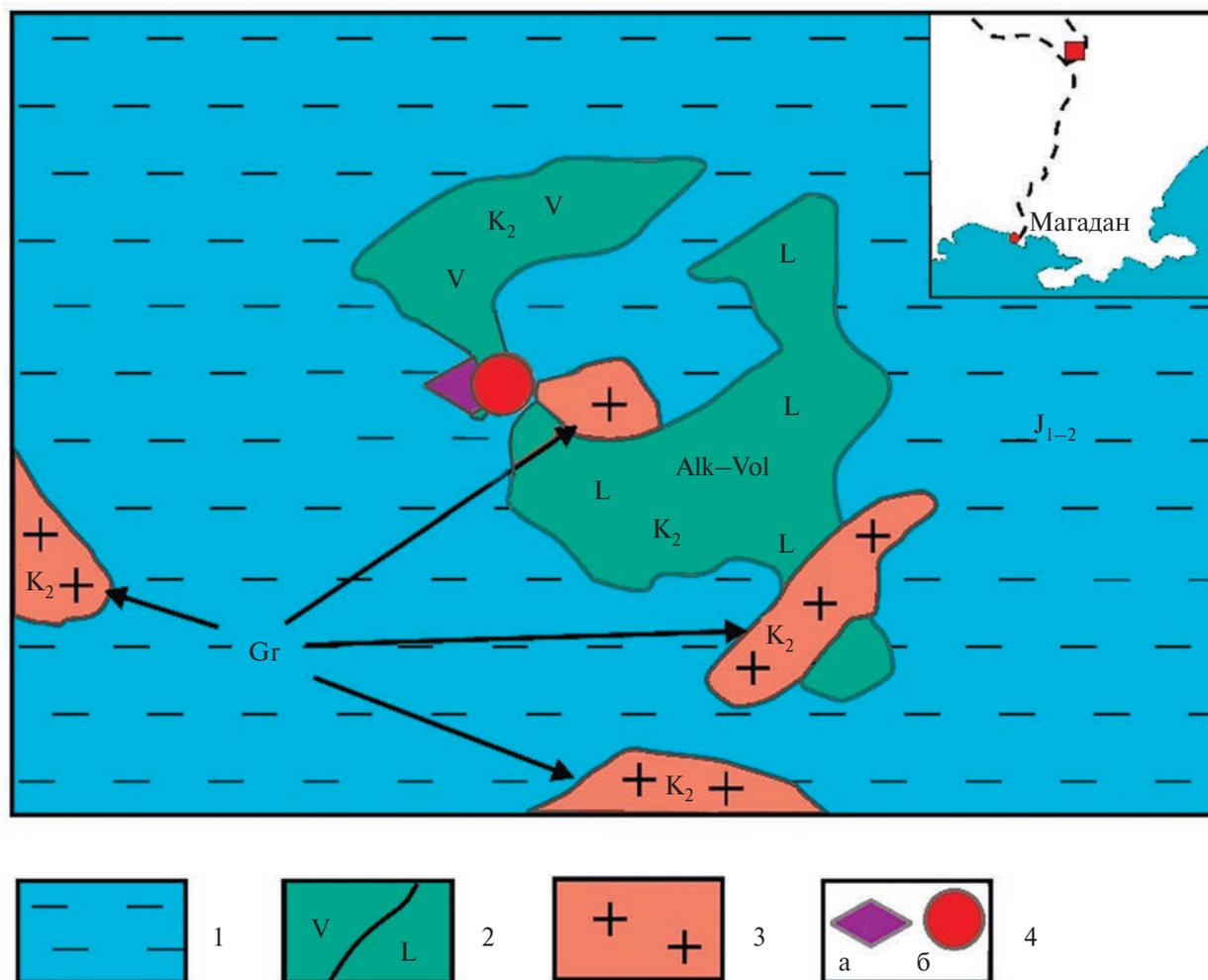


Рис. 1. Геологическая карта Печальнинского рудного поля по [7, 8], увеличенный фрагмент.

1 – раннесреднеюрские черносланцевые толщи (J_{1-2}); 2 – позднемеловые щелочные вулканиды (K_2); 3 – поздне-меловые граниты (Gr); 4 – Печальнинское рудопроявление: а – редкометалльная и REE-минерализация; б – эпите-рмальная Au–Ag-минерализация.

субмеридионального разлома, пересекающая линейные складчатые структуры Инъяли-Дебинского синклиория и брахиформные структуры Балыгычано-Буяндинского антиклинального поднятия на протяжении более 400 км и шириной 30–50 км [6].

В предыдущей публикации [1] было показано, что щелочные риолиты Печальнинского рудного поля содержат потенциально-промышленные концентрации HREE. Установлено равномерное обогащение породы HREE относительно LREE. Сравнительный анализ с известными в мире аналогичными объектами в щелочных вулканидах показал, что Печальнинское рудное поле может стать новым, нетрадиционным и большеобъемным источником HREE.

Печальнинское рудное поле располагается в Хурчан-Оротуканской металлогенической

зоне [4], в центральной части Магаданской области (рис. 1, врезка) и представляет собой комплексный объект, содержащий редкоземельные, редкие, цветные и благородные металлы.

В современном тектоническом плане Хурчан-Оротуканская зона – это зона глубинного субмеридионального разлома, пересекающая линейные складчатые структуры Инъяли-Дебинского синклиория и брахиформные структуры Балыгычано-Буяндинского антиклинального поднятия на протяжении более 400 км и шириной 30–50 км [6].

В северной части зоны выходят на поверхность гранитоиды Верхне-Оротуканского массива (см. рис. 1) позднемелового возраста (80 млн лет, по K–Ar данным [9], а также Rb–Sr изохронного датирования [2]). В надинтрузивной зоне на периферии массива располагаются дочерние вулcano-купольные структуры (см. рис. 1).

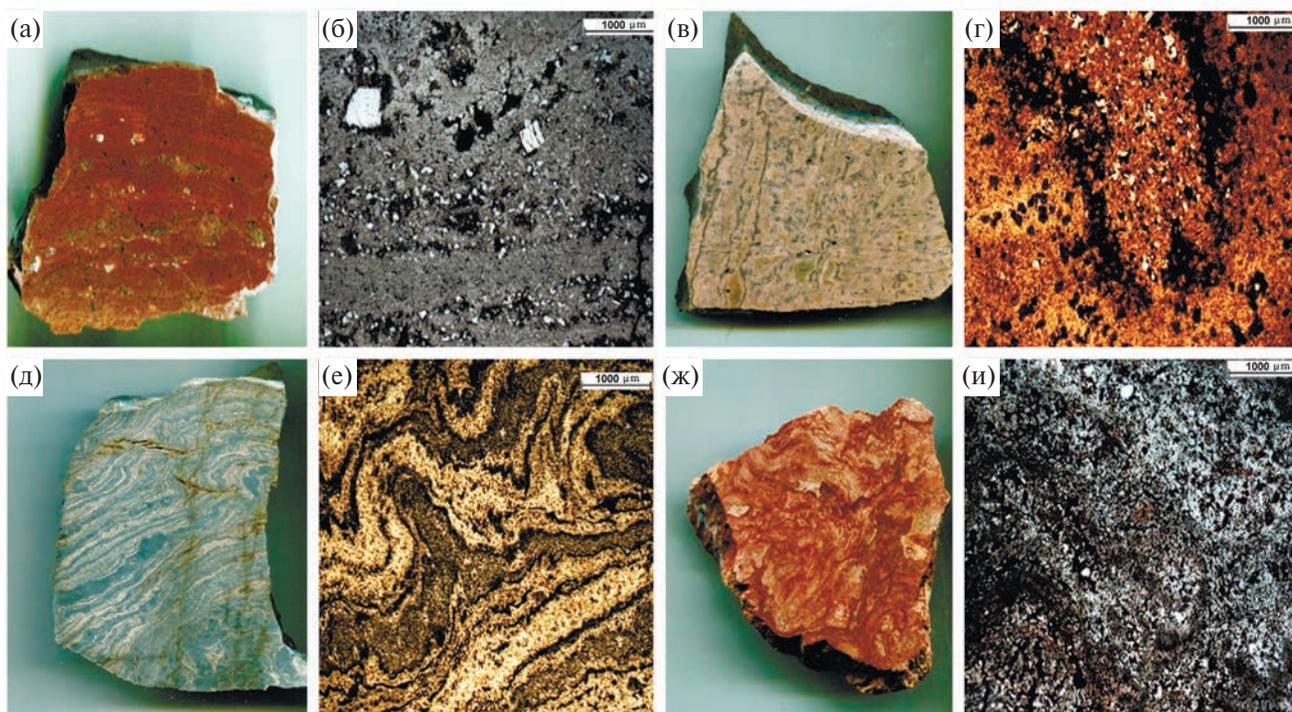


Рис. 2. Текстуры минерализованных REE трахириолитов Печальнинского рудного поля. Фотографии изученных образцов (а–и): а – флюидальной трахириолит (образец д – 22), б – фотография шлифа (д – 22), в – флюидальной трахириолит (образец 933), г – фотография шлифа (933), тонкослоистый трахириолит (образец 994-А89), д – фотография шлифа (994-А89), ж – флюидальной трахириолит (образец РЕ-15-2), и – фотография шлифа (РЕ-15-2).

Вулканические породы субгоризонтально покрывают смятые в складки и ороговикованные триасовые и юрские отложения.

В пределах рудопроявления Печальное (рис. 1) серия Au–Ag эпitherмальных кварц-адляровых жил, залегающих в раннесреднеюрских черносланцевых толщах, перекрывается и прорывается щелочными вулканитами и гранитами позднемелового возраста [2, 4].

В настоящей статье приведены результаты исследования минералов щелочных риолитов Печальнинского рудного поля, содержащих REE, следующими методами: СЭМ (сканирующая электронная микроскопия, с применением съемки в характеристических рентгеновских лучах, аналитик Л.А. Иванова), РСМА (рентгеноспектральный микроанализ, аналитик Е.В. Ковальчук), КЛ (катодолюминесценция, аналитик Т.И. Голованова).

Изученные образцы щелочных риолитов характеризуются тонкослоистой и флюидальной текстурами (рис. 2). В них чередуются лентообразные участки разной степени раскристаллизованности – криптокристаллические слои перемежаются с прослоями хорошо сформированных агрегатов К–Na полевых шпатов и

железистых алюмосиликатов, представленных пироксенами группы эгирина или амфиболами групп тарамита и керсутита. Тонкослоистая криптокристаллическая масса, представляет собой матрицу, состоящую из смеси КПШ и К–Na полевых шпатов, Fe–К–Na-алюмосиликатов, кварца и каолинита (рис. 2 ж, и).

По направлению флюидальности в матрице располагаются крупные (до 0,3 мм) порфиробласты плагиоклазов, лентообразные прослои или очаговые обособления гидроксидов Fe, Ti и Mn, по всей вероятности, заместившие титаномagnetит (реликтовые выделения которого частично сохранились во вмещающей породе). Гидроксиды Fe, Ti и Mn обогащены Si и Al и образуют разнообразные цепочечные и лентообразные формы (рис. 2 в, г – темные участки) в криптокристаллической массе, к ним приурочены тончайшие выделения (многочисленные белые точки), содержащие REE (рис. 2 б, г, и). С тонкозернистыми образованиями матрикса, повторяя рисунок флюидальности, сопряжены тонкие прослои, сложенные кристаллическими агрегатами пироксенов и/или амфиболов, пропитанными силикатным веществом (рис. 2 и). Такое строение вмещающей породы демонстрирует

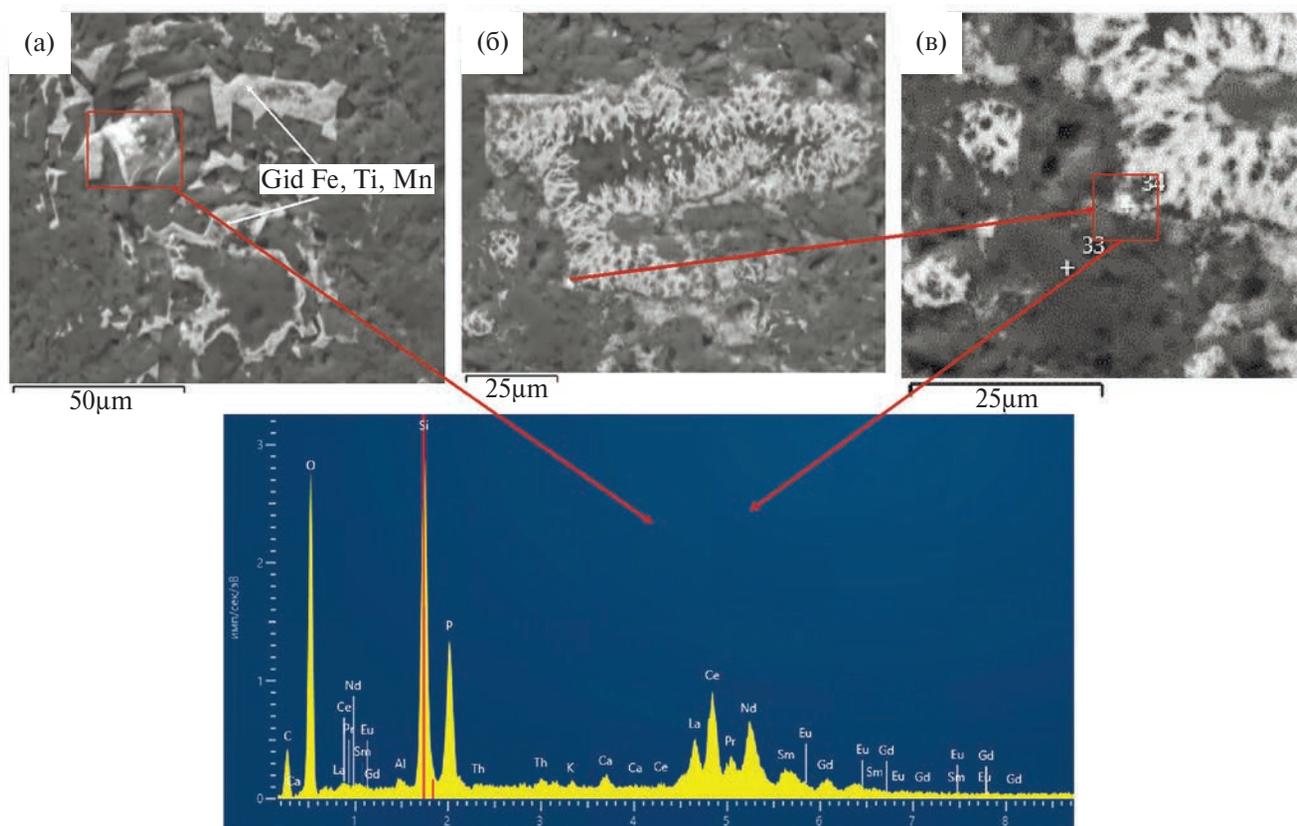


Рис. 3. Фотографии (а–в) и спектр сканирования лентообразных и кружевных выделений гидроксидов Fe, Mn и Ti с мелким включениями REE минералов, размеры которых не превышают 10 мкм, в щелочных риолитах Печальнинского рудного поля (обр. Д-22).

процесс фракционной кристаллизации и смешения магм в формировании щелочных риолитов Печальнинского рудного поля [6, 11].

Эти лентовидные образования имеют разнообразные причудливые формы, иногда окаймляют очаговые выделения кварца (рис. 3 а). К ним приурочены тонкие (5–7 мкм) выделения REE минералов, определение минерального вида которых затруднено из-за малых размеров частиц.

В наиболее крупном выделении минерала, содержащего REE (около 25 мкм по длинной стороне, обр. Д-22) установлено распределение отдельных элементов по площади, в которой отмечены (Спектр 001: SiO_2 – 3.1, P_2O_5 – 21, CaO – 1.5, Fe_2O_3 – 33.9, La_2O_3 – 11, CeO_2 – 21.9, Pr_6O_{11} – 1.8, Nd_2O_3 – 5.9). Установлено, что распределение REE по площади выделения неравномерно (рис. 4), наиболее высокая интенсивность соответствует следующим элементам: P, La, Ce, Pr, Nd, Fe, которые пронизывает его от периферической части вглубь. Это указывает на тесную генетическую связь Fe и REE. Выполненное исследование позволяет определить

выделение REE (рис. 4), как фосфат Ce – минерал группы монацита.

На рисунке 5 показана морфология выделений минералов, содержащих REE, в кристаллах титаномагнетита – светлые участки и каемки кристаллов. Внутри кристаллов титаномагнетита выделяются разные минералы, содержащие REE. Так, по периферии кристаллов выделяются силикаты, содержащие REE+Y, образующие округлые формы (причем, зональные: от центра к краю уменьшается содержание иттрия и увеличивается содержание Ce); в центральной части – выделяются легкие лантаноиды без иттрия, имеющие радиально-лучистые формы, они представлены уже не силикатами, а оксидами и/или карбонатами REE.

В кристаллах титаномагнетита были установлены два типа выделений, содержащих REE: концентрически-зональные и радиально-лучистые (рис. 5 а, б, в). На рисунке 5 показаны результаты анализа этих выделений REE.

Химический состав округлых концентрически-зональных выделений REE на краю

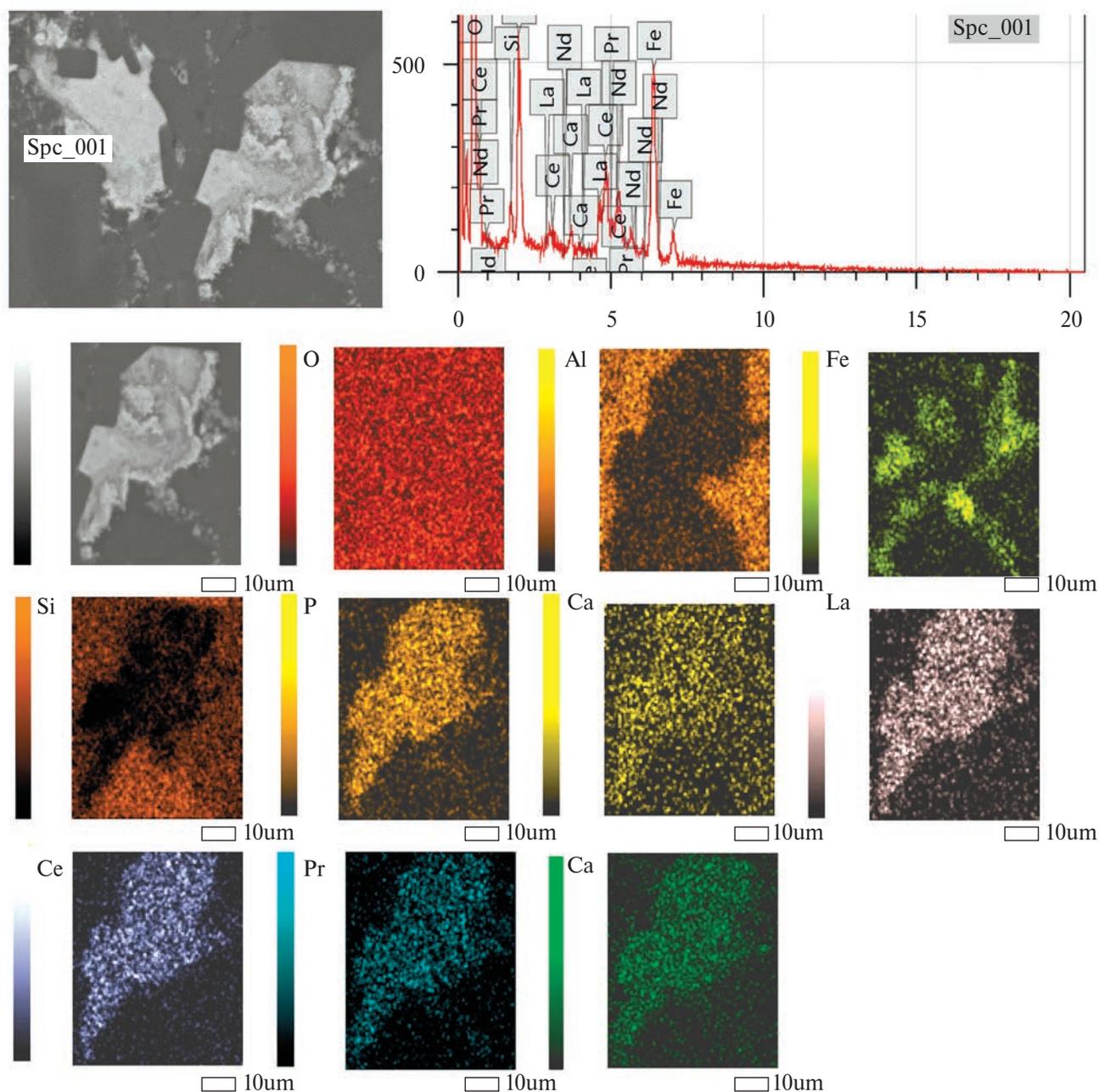


Рис. 4. Химический состав и распределение REE по площади крупного выделения фосфата Се. Фото в характеристических рентгеновских лучах.

кристалла Ti-магнетита (мас.%): 1 (Spc_001) – в центре: Al_2O_3 – 3.3, SiO_2 – 40.2, CaO – 7.3, FeO – 4.7, Y_2O_3 – 16.7, Ce_2O_3 – 7.4, Nd_2O_3 – 8, Sm_3O_3 – 3.3, Gd_2O_3 – 4.4, Dy_2O_3 – 4.7; 2 (Spc_002) – на краю: SiO_2 – 39.3, CaO – 7.7, FeO – 5.7, Y_2O_3 – 7.13, Ce_2O_3 – 10.2, Nd_2O_3 – 12.7, Sm_3O_3 – 6.31, Gd_2O_3 – 6.9, Dy_2O_3 – 4.4.

Химический состав радиально-лучистых выделений REE в центральной части кристалла Ti-магнетита (Spc_004): SiO_2 – 1.6, CaO – 0.9,

FeO – 8.14, La_2O_3 – 28.4, Ce_2O_3 – 46.64, Nd_2O_3 – 14.4.

Таким образом, в обр.993 все минералы, содержащие REE, образовались непосредственно внутри кристаллов и агрегатов титаномагнетита и дифференцированы по химическому составу (рис. 5). Они образуют две группы: в первом случае это силикаты, содержащие REE, обогащенные иттрием (округлые концентрически-зональные выделения), в которых содержание

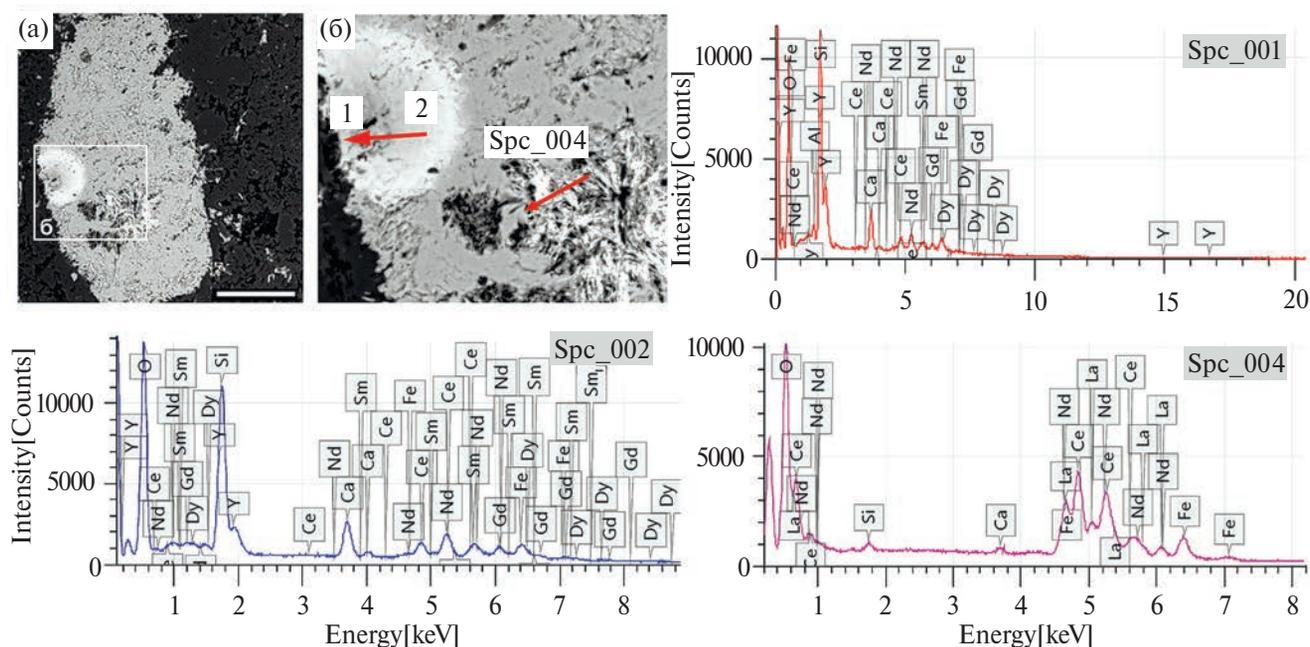


Рис. 5. Морфология выделения и химический состав выделений REE в кристаллах титаномагнетита (обр. 993).

REE, варьирует от центра выделения к краю (см. выше); во втором случае это оксиды и/или карбонаты (радиально-лучистые агрегаты), содержащие REE, среди которых преобладают La, Ce и Nd.

В заключении отметим, что щелочные риолиты Печальнинского рудного поля характеризуются тонкослоистой и флюидалной текстурами. По флюидалности в породе чередуются тонкие прослойки, сложенные кристаллическими агрегатами пироксенов и/или амфиболов, пропитанных силикатным веществом, и лентообразные тонкие полоски и кружевные обособления гидроксидов Fe, Ti и Mn, заместившие титаномагнетит (реликтовые выделения которого частично сохранились).

В гидроксидах установлены фосфаты REE – размеры большинства выделений не превышают 10 мкм. Специально проведенное исследование (рис. 4) наиболее крупного REE-выделения (диаметром 25 мкм), позволило определить, что это фосфат Ce – минерал группы монацита.

В реликтах кристаллов титаномагнетита выявлены концентрически-зональные и радиально-лучистые REE выделения. Первые – представлены силикатами, обогащенными иттрием и REE. В них содержание REE зонально изменяется от центра к краю. Вторые – представлены оксидами и/или карбонатами, содержащими REE (преобладают La, Ce и Nd).

Полученные результаты могут быть использованы при разработке технологии обогащения.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке темы Госзадания ИГЕМ РАН.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны члену-корреспонденту РАН В.В. Акинину, директору СВКНИИ ДВО РАН за предоставленные образцы для проведения исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волков А. В., Галямов А. Л., Мурашов К. Ю. Щелочные риолиты Печальнинского рудного поля (Северо-Восток России) – потенциальный высокообъемный источник тяжелых редкоземельных элементов // Доклады РАН. Науки о Земле. 2023. Т. 510. № 1. С. 46–51.
2. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:1000000 (третье поколение). Серия Верхояно-Колымская. Лист Р-56 – Сеймчан. Объяснительная записка. СПб.: «ВСЕГЕИ», 2008. 426 с.
3. Егоров В. Н., Жигалов С. В., Волков А. В., Сидоров А. А. О редкометальном оруденении в трахириолитах и комендитах Хурчан-Оротуканской ме-

- таллогенической зоны // ДАН. 2005. Т. 405. № 2. С. 237–242.
4. Кузнецов В. М. Строение, геодинамика и рудоконтроль Хурчан-Оротуканской зоны ТМА // Геологическое строение, магматизм и полезные ископаемые Северо-Востока Азии. Магадан, 1997. С. 50–52.
 5. Панычев И. А., Смирнов П. П. Геологическая карта СССР масштаба 1:200000. Серия Верхнеколымская. Лист Р-56-XV. Объяснительная записка. Магадан, 1979. 110 с.
 6. Хубанов В. Б., Врублевская Т. Т., Цыренов Б. Ц., Цыганков А. А. Процессы фракционной кристаллизации и смешения магм в формировании трахибазальт-трахитовой бимодальной серии Мало-Хамардабанской вулканотектонической структуры, юго-западное Забайкалье // Петрология. 2015. Т. 23. № 5. С. 490–520.
 7. Agangi A., Kamenetsky V. S., McPhie J., The role of fluorine in the concentration and transport of lithophile trace elements in felsic magmas: insights from the Gawler Range Volcanics. South Australia // Chem. Geol. 2010. V. 273. P. 314–325.
 8. Jowitt S. M., Medlin Ch. C., Cas R. A. F. The rare earth element (REE) mineralisation potential of highly fractionated rhyolites: A potential low-grade, bulk tonnage source of critical metals // Ore Geology Reviews. 2017. V. 86. P. 548–562. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.02.027>
 9. Miller C. F., Mittlefehldt D. W. Depletion of light rare-earth elements in felsic Magmas // Geology. 1982. Vol. 10. P. 129–133.
 10. Price J. G., Rubin J. N., Henry C. D., Pinkston T. L., Tweedy S. W., Koppelaar D. W. Rare-metal enriched peraluminous rhyolites in a continental arc, Sierra Blanca area, Trans-Pecos Texas; chemical modification by vapor-phase crystallization: Ore-bearing granite systems; petrogenesis and mineralizing processes // Geol. Soc. Am. 1990. Special Paper 246. P. 103–120.
 11. Yan Sh., Niu H.-C., Zhao X., Zhang Q.-B., Zhang H.-J., Zhao X.-Ch. Rare metal enrichment of the Tianbao trachytic complex, North Daba Mountains (South Qinling): Insights from textures and geochemistry of trachytes and Nb-REE minerals // Ore Geology Reviews. 2022. V. 146. 104948. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2022.104948>.

REE MINERALIZATION IN ALKALINE RHYOLITES OF THE PECHALNINSKY ORE FIELD (NORTH-EAST OF RUSSIA)

A. V. Grigorieva^{1,*}, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences A. V. Volkov¹, N. V. Sidorova¹

¹*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119017 Moscow, Staromonetny per., 35,*

**E-mail: grig357@mail.ru*

For the first time (by methods Scanning Electron microscopy, X-ray spectral microanalysis and cathodoluminescence method) REE mineralization studies have been conducted in alkaline rhyolites of the Pechalninsky ore field (North-East of Russia), a potentially larger-volume source of HREE. It is shown that in the direction of fluidity, thin interlayers composed of crystalline aggregates of pyroxenes and/or amphiboles impregnated with a silicate substance alternate in the rock, and ribbon-like thin strips and lace separations of Fe, Ti, and Mn hydroxides that have replaced titanomagnetite (relict secretions of which are partially preserved). Microcrystalline aggregates of pyroxenes and/or amphiboles contain the finest inclusions of REE secretions (5–7 microns), the determination of mineral species of the latter is difficult due to the small particle sizes. Scanning electron microscopy (EMF) has determined that these secretions are REE phosphates. Concentrically zonal and radially radiant REE secretions have been revealed in the relics of titanomagnetite crystals. The first ones are represented by silicates enriched with Yt and REE. In them, the content of REE varies unevenly from the center to the edge. Radially radiant aggregates are represented by oxides and/or carbonates containing REE (La, Ce and Nd predominate). The results obtained can be used in the development of enrichment technology.

Keywords: Northeast of Russia, Pechalninskoye ore field, alkaline rhyolites, REE mineralization, titanomagnetite, REE phosphates